REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté par

BELLAL YOUCEF

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option: Génie Electrochimie

Thème

Protection d'acier de construction vis-à-vis de la corrosion par des dérivés iminiques.

Soutenu le : / / 2011

Devant le jury :

Président :	A.OURARI	professeur	U.F.A.S. Sétif
Examinateurs :	D.ABDI	Professeur	U.F.A.S. Sétif
	D.HAFFAR	Maitre de conférences	U.F.A.S. Sétif
Rapporteur :	S.KERAGHEL	Maitre de conférences	U.F.A.S. Sétif

Remerciements

Cette étude, est réalisée par collaboration avec le professeur A.OURARI du laboratoire d'électrochimie d'ingénierie moléculaire et catalyse redox (L.E.M.I.C.R) de l'U.F .A de Sétif, sous la direction de Madame S. KERAGHEL, Maître de conférences à l'université Ferhat ABBAS, à qui j'exprime ma profonde reconnaissance pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de proposer et de diriger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur A.OURARI pour sa disponibilité, ses orientations et pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'être examinateur et de présider le jury de ce travail.

Je remercie également les membres de jury : Pr D.ABDI, Professeur à l'université Ferhat ABBAS, Dr D. HAFFAR, *Maître de conférences à l'université Ferhat ABBAS de Sétif pour avoir acceptées de juger ce travail et de participer au jury.*

Je voudrais exprimer tous mes remerciements au Dr. K.OUARI, Dr. F. BENGHANEM pour ses aides et ses conseils dans la partie de synthèse organique et l'étude électrochimique.

En fin, je tiens à remercier mes amies et collègues de promotion, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.

Je ne peux oublier mes parents qui ont tout fait pour moi pour que ce travail soit achevé avec succès .Qu'ils soient gracieusement et sincèrement remerciés pour leur dévouements.

Youcef

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE ……1

Chapitre I : Rappels bibliographiques et généralités …….. 3

I. Rappels bibliographiques et généralités sur la corrosion ……...3

I.1. Définition ……3

I.2. Les différents types de corrosion……..4

I.2.1. Corrosion généralisée…….. 4

I.2.2. Corrosion atmosphérique…….5

I.2.3. Corrosion Galvanique (piles) …….. 6

I.2.4. Corrosion Bactérienne……...7

I.2.5. Corrosion par piqûre ……8

I.3. Principaux facteur de corrosion ……9

I.3.1 Facteurs métallurgiques……9

I.3.2. Facteurs liés aux conditions d'emplois……10

I.3.3. Facteurs dépendant du réactif……..10

I.4. Généralités sur le béton armé et la corrosion des armatures métalliques dans le béton……11

I.4.1. Le béton……11

I.4.2. Le Ciment……..11

I.4.3. Eau de gâchage……..12

I.4.4. Granulats (les cailloux) ……12

I.4.5. Adjuvants……...……12

I.5. Mécanisme de corrosion des armatures du béton ……..13

a) Généralités……13

b) Carbonatation…… ..13

c) Rôle des chlorures……...15

d) Vitesse de corrosion……16

e) Teneur critique en ions chlore……17

I.6. Méthodes de protection de corrosion des armatures du béton armé……..18

I.6.1. Déchloruration……18

I.6.2. Réalcalinisation……..18
I.6.3. Revêtement organique sur armature……..19
I.6.4. Armatures spéciales……19
I.6.5. Protection cathodique……..19
I.7. Protection par les inhibiteurs de corrosion……...19
I.7.1. Méthodes principales d'application……..20
I.7.2. Protection par les inhibiteurs organiques……21
I.8.Bases de Schiff……..23

Chapitre II : Description des méthodes utilisées et conditions opératoires……..…24

II.1. Description des méthodes utilisées ……..…...24
II.1.1. Chromatographie sur couche mince (CCM) ……..……24
II.1.2. Spectrophotomètre ultraviolet visible UV VIS……..……24
II.1.3. Spectroscopie infrarouge I.R……..……26
II.1.4. Analyse élémentaire……..……...26
II.1.5. Spectrométrie de masse……...……26
II.1.6. Diffraction des rayons X……...……..26
II.1.7. La microscopie électronique à balayage (MEB) ……..27
II.1.8. Méthode électrochimique……...…….28
a) Voltampérométrie cyclique……..……..……...……..28
b) Principe de la voltampérométrie cyclique……..……...……28
c) La polarisation……..……29
d) Le taux de corrosion……..……...……30
e) La vitesse de corrosion……..……..……...……30
f) Loi de Tafel……..……..……32
g) Loi de Stern et Geary……...……..33
II.2. Conditions expérimentales……34
II.2.1. Mode opératoire……..34
II.2.2. Cellule de mesure et électrodes……..35

II.2.3. Préparation de la surface……36
II.2.4. Produits chimiques utilisés……..36
II.2.5. Choix de la vitesse de balayage……...36
II.2.6. Conditions de polarisation……...37

Chapitre III : Synthèse chimique des composés organiques étudiés et leurs caractérisations physico-chimiques ……38

III.1. Synthèse chimique et caractérisation des composés organiques -A- et -B- ……...38

III.1.1. Synthèse chimique et caractérisation du composé -A- ……..38

III.1.1.1. Synthèse du composé -A- ……..38

III.1.1.2. Caractérisation physico-chimique……..39

a) Chromatographie sur couche mince…….……..39
b) Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible…….…….……39
c) Caractérisation par spectroscopie infrarouge I.R…….……..39
d) Analyse élémentaire…….……..40
e) Spectroscopie de masse …….……40

III.2.2. Synthèse chimique et caractérisation du composé -B- ……..……41

III.2.2.1. Synthèse du composé -B- ……..…….41

III.2.2.2. Caractérisation physico-chimique du composé -B- ……..…….42

a) Chromatographie sur couche mince …….…….42
b) Caractérisation par spectroscopie infrarouge I.R…….……..42
c) Analyse élémentaire …….…....42
d) Diffraction des rayons X…….…….43

Chapitre IV : Résultats Et Discussion En Milieu Simulant L'Eau Interstitielle Du Béton……..……48

IV.1. Etude du comportement électrochimique de l'acier en absence d'inhibiteur ……...48

IV.1.1. Etude du comportement électrochimique de l'acier en présence de 0.8 M en NaCl et en fonction du temps d'immersion…….48

IV.1.2. Etude du comportement électrochimique de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton seul……..51

IV.2. Etude du comportement électrochimique de l'acier en présence d'inhibiteur……..52
IV.2. 1. Etude de l'efficacité inhibitrice du composé -A- en absence
et en présence des ions agressifs ……..52
IV.2. 1 .1. En absence des ions agressifs (t_{imm} = 28 jours)……52
IV.2. 1 .2. En présence des ions chlorures (t_{imm} = 28 jours)…….54
IV.2.1.3. Caractérisation des produits par le MEB……58
IV.2. 2. Etude de l'efficacité inhibitrice du composé -B- en absence et en présence
des ions agressifs…….59
IV.2. 2 .1. En absence des ions agressifs (t_{imm} = 28 jours)……..59
IV.2. 2 .2. En présence des ions chlorures (t_{imm} = 28 jours)……...60
IV.3. Comparaison de l'action protectrice des deux composés ……64
IV.4. Effet de la température…….65
IV.4.1. Effet de la température sur l'acier immergé dans une solution simulant
le milieu interstitiel du béton……..65
IV.4.2. Effet de la température sur l'acier immergé dans une solution simulant
le milieu interstitiel du béton + 10^{-6} M de composé -A-……66
IV.4.3. Effet de la température sur l'acier immergé dans une solution simulant le milieu
interstitiel du béton + 10^{-6} M de composé -B-……67
IV.4.4. Effet de la température sur l'acier immergé dans une solution simulant
le milieu interstitiel du béton + 0.8 M cl- et en présence des composés –A- et -B-…...68
IV.4.5. Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés …….70

Conclusion……..77
Références bibliographiques……..78

INTRODUCTION

La **corrosion** est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par interaction physico-chimique avec l'environnement.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés en le rendant inutilisable pour une application prévue.

La corrosion touche tous les domaines de l'économie. On évalue le coût de la corrosion à 4 % environ du produit national brut **[1]**.

La corrosion des structures métalliques dans la construction peut causer de graves problèmes et de grandes pertes économiques et humaines.

La détérioration des armatures dans le béton fissuré se produit principalement par l'action de deux agents : le dioxyde de carbone, CO_2 et les chlorures qui pénètrent à travers les pores et les fissures causant ainsi la dépassivation de l'acier et l'acidification de l'eau interstitielle du béton qui devient très corrosive**.** La fissuration des structures est les résultats du gonflement du béton suite à la formation des sels de Condlot (action des sulfates sur la portlandite) et de la rouille en grandes quantités.

On peut ralentir ces phénomènes en prévoyant des épaisseurs de recouvrement suffisantes et en choisissant une formule de béton permettant de diminuer sa perméabilité (eau, gaz).

Pour remédier aux problèmes de corrosion des armatures du béton très ennuyeux, des précautions sont prisent afin d'arrêter ou ralentir la vitesse de destruction. La protection cathodique ou anodique, la réalcanisation et la déchloruration sont des méthodes largement utilisées pour luter contre ce phénomène de corrosion.

L'ajout des inhibiteurs minéraux au béton frais ou aux mortiers de réparation s'avère un moyen très efficace pour la protection des armatures contre la corrosion. Ils sont aussi appliqués sur la surface du béton durci pour traitement extérieur. Néanmoins des altérations nuisibles du béton lui-même peuvent être engendrées. Récemment l'emploi d'inhibiteurs organiques de différentes familles a donné satisfaction .C'est dans cette perspective que s'inscrit notre contribution de recherche.

L'objectif de ce travail est la synthèse, caractérisation et l'étude du pouvoir inhibiteur, de deux composés organiques (bases de Schiff), vis-à-vis de la corrosion d'un acier de

construction dans un milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton par voltamétrie cyclique.

Dans un premier temps, nous avons effectué la synthèse et la caractérisation physico-chimique des deux composés organiques : le **1, 2-dehydroacétic acide éthylène diamine** symbolisé **composé -A-** et le **3-amino -2-Naphtol dehydroacétic acide** symbolisé **composé -B-**, qui ont le même radical aldéhyde le **dehydroacétic acide** (DHA).

Apres, on a étudié le comportement électrochimique d'un acier ordinaire de construction (F10) dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en absence et en présence des ions chlorures à différents temps d'immersion.

Dans la troisième partie du travail nous avons examiné l'efficacité inhibitrice des deux composés organiques -A- et -B- en fonction de leur concentration, du temps d'immersion et en fonction de la température dans les mêmes conditions.

Le mémoire se compose de quatre chapitres.

Le premier décrit des généralités et des rappels bibliographiques sur la corrosion et la protection des aciers particulièrement dans le béton.
Le second comporte les principes des techniques expérimentales utilisées et des conditions opératoires.
Le troisième résume les résultats de la synthèse et caractérisation des composés étudiés.
Quant au dernier chapitre il rassemble les résultats de l'étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion par les bases de Schiff préparées.

En fin une conclusion générale couronne ce travail.

I. Rappels bibliographiques et généralités sur la corrosion :

I.1. Définition

La **corrosion** est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications des propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie.

En réalité, il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosion.

Notons que cette interaction est souvent de nature électrochimique.

La **corrosion** des métaux consiste essentiellement en leur oxydation (retour à l'état naturel), Cependant, l'oxydation n'est pas nécessairement la combinaison d'un élément avec de l'oxygène, D'une manière plus générale, il s'agit d'une réaction chimique au cours de laquelle le composé considéré cède des électrons.

Le fer s'oxyde en présence du dioxygène de l'air pour former de l'hématite **(Fe_2O_3)** selon les réactions suivantes :

Réaction d'oxydation	$4\ Fe$	$\rightarrow$	$4\ Fe^{3+} + 12\ e^-$
Réaction de réduction	$3\ O_2 + 12\ e^-$	$\rightarrow$	$6\ O^{2-}$
Réaction globale	$4\ Fe + 3\ O_2$	$\rightarrow$	$2\ Fe_2O_3$

L'hématite peut donc être décrite comme un cristal ionique ($2Fe^{3+},3O^{2-}$), ce qui n'est pas tout à fait exact, mais donne une bonne approche du phénomène d'oxydation.

La **corrosion** des métaux en milieu aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement par le dioxygène de l'air qui est dissout dans l'eau : l'oxydation peut également se produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des ions.

Lorsque l'on plonge du fer dans une solution acide (**pH ‹ 7**), le fer se dissout avec un dégagement de dihydrogène. En effet, il s'agit là d'une version accélérée de la corrosion en milieu aqueux.

$$2\ Fe \rightarrow 2\ Fe^{3+} + 6\ e^-$$

$$6\ H_3O^+ + 6\ e^- \rightarrow 6\ H_2O + 3\ H_2$$

Les ions Fe^{3+} passent alors en solution et peuvent éventuellement se combiner avec l'oxygène dissout dans l'eau et forment de l'hématite. Cette dissolution est favorisée en milieu acide, mais elle est aussi possible dans une solution aqueuse neutre (**pH =7**) ou basique (**pH › 7**) puisque l'eau contient de toutes manières des ions H_3O^+.

I.2. Les différents types de corrosion

I.2.1. Corrosion généralisée [2]

L'attaque est sur toute la surface métallique en contact avec un milieu corrosif.

La dissolution du fer dans l'eau par oxydation illustre la **corrosion généralisée. (Figure1)**

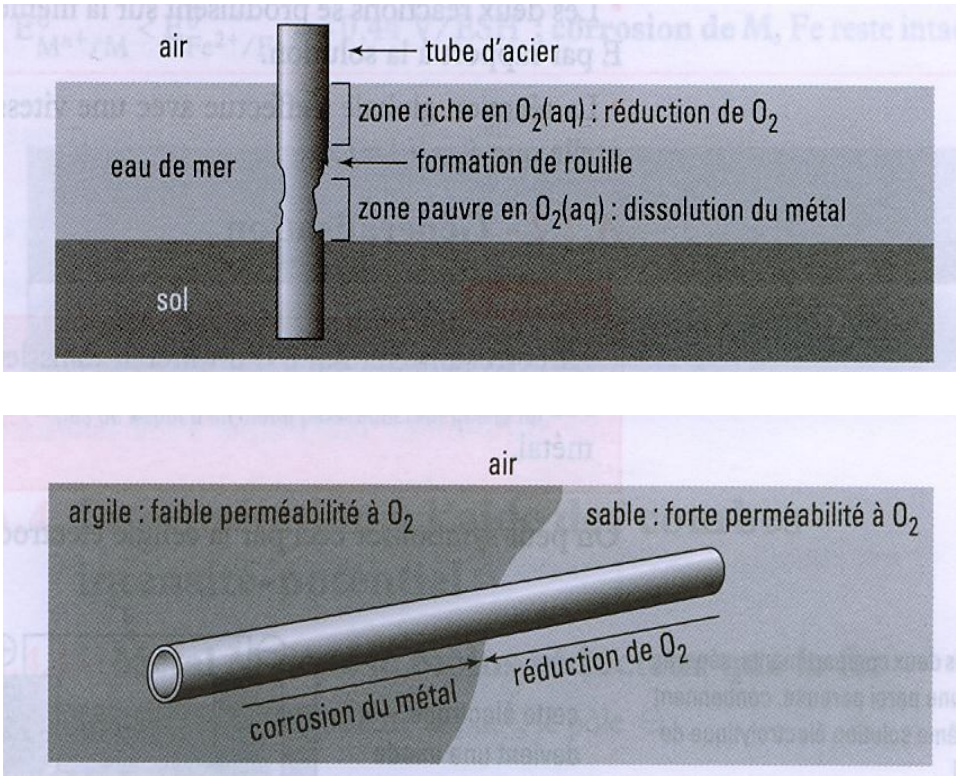


Figure1 : Exemple de la corrosion généralisée dans un tube d'acier.

I.2.2. Corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique désigne la réaction de l'oxygène de l'air à température ambiante avec un métal lorsqu'à la surface de ce dernier l'humidité et les polluants forment un film d'électrolyte.

La vitesse de la corrosion atmosphérique dépend de la vitesse des réactions partielles aux interfaces métal- électrolyte et oxyde-électrolyte. Elle est donc en ce sens comparable à la corrosion en milieu liquide à ceci près qu'il n'y a pas évacuation des produits de corrosion par l'électrolyte et que ce dernier peut éventuellement s'évaporer complètement lors des phases de séchage pour se former lors de phase d'humidité élevée.

Le phénomène de corrosion atmosphérique va donc dépendre étroitement des polluants présents dans l'air ambiant et de son degré d'humidité.

La corrosion atmosphérique de l'acier peut schématiquement être décrite par la réaction suivante :

$$\mathbf{4\ Fe + 3O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ FeOOH} \qquad \mathbf{(1)}$$

$$\mathbf{2\ FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O} \qquad \mathbf{(2)}$$

Le composé **FeOOH,** qui peut être considéré comme de l'hématite $\mathbf{Fe_2O_3}$ hydratée **(2)**

désigne globalement **la rouille**, qui est en fait un mélange complexe de différentes phases cristallines et amorphe d'oxyde et de d'hydroxydes de fer et dont la stœchiométrie ne correspond qu'approximativement à la formule globale **FeOOH**. Les trois composants principaux de la rouille sont respectivement :

- La **lépidocrocide** γ-FeOOH de structure rhomboédrique ;
- La **goethite** FeOOH de structure rhomboédrique ;
- La **magnétite** Fe_3O_4 de structure cubique ;

La composition de la rouille varie en fonction des conditions climatiques et la durée d'exposition, Elle varie de plus entre l'intérieure et l'extérieure de la couche.

La partie extérieure est la plus souvent poreuse et principalement constituée de goéthite et de lépidocrocite.

La partie intérieure, adjacente au métal, est en générale relativement dense et formée de magnétite et de phases amorphes de **FeOOH**.

Lorsque l'on expose une surface d'acier humide à l'atmosphère, elle se recouvre rapidement d'un film mince de produits de corrosion. Cette réaction de formation de la rouille est d'autant plus rapide que la surface est contaminée par des polluants comme les ions sulfates.

I.2.3. Corrosion Galvanique (piles) [3]

Ce type de corrosion est dû au contact de deux métaux différents, il est souvent appelé pile. Des règles sont à respecter lorsque des matériaux métalliques de natures différentes sont présents dans une installation, ou assemblés entre eux. **(Figure2)**

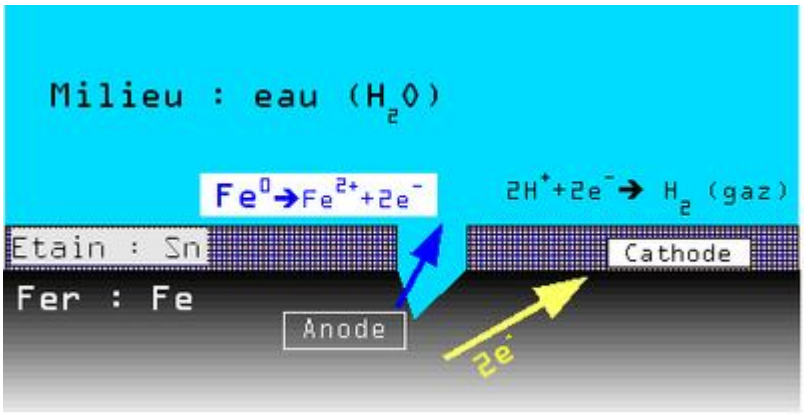


Figure 2 : Fissuration (pile locale) due à un défaut de dépôt de Sn sur le fer.

Les conditions pour qu'une telle pile fonctionne dans la réalité, sont les suivantes :

a. Présence et contact électrique de deux métaux différents, proches l'un de l'autre,

b. Présence d'un électrolyte conducteur,

c. Existence d'une différence de potentiel suffisante entre ces deux métaux. Le potentiel pris par un métal, dans une solution, est un potentiel d'abandon, différent du potentiel d'équilibre. Différentes tables donnent des potentiels de dissolution. En général, on se réfère à une solution de chlorure de sodium, ou d'eau de mer. Les potentiels pris par le métal peuvent toutefois différer d'un milieu à l'autre.

d. Rapport de surface entre les deux métaux tel que petite anode /grande cathode.

Lorsque les deux métaux ne sont pas en contact, ils se corrodent chacun, de manière indépendante.

I.2.4. Corrosion Bactérienne

La corrosion biologique (bactérienne) se manifeste souvent sous forme de tubercules (tumeur) très rapprochées qui provoquent éventuellement des corrosions caverneuses. L'amas (assemblage) tuberculiforme, feuilleté, est très souvent creux à l'intérieur et contient parfois une masse fluide noirâtre. **(Figure3)**

Figure 3 : Exemple d'un tube d'un circuit de refroidissemenrt attaqué par la corrosion bacteriène.

La corrosion bactérienne peut être définie comme un phénomène où les bactéries jouent un rôle primordial (essentiel) soit en accélérant un processus déjà établi soit en créant un terrain favorable à son établissement.

En effet, on peut considérer que les bactéries jouent un rôle d'accélérateur de corrosion électrochimique, en empêchant la polarisation de se produire par :

- ✓ Fixation de l'H_2 cathodique (bactérie sulfato-reductrices).
- ✓ Transformation de sels ferreux en hydroxydes ferrique (Ferro-bactéries) **[4].**

Dans les circuits de refroidissement aérés, c'est la corrosion électrochimique en présence d'oxygène qui sera la plus à craindre surtout sous les dépôts, par aération différentielle. Un mauvais équilibre calco-carbonique ainsi qu'un taux de concentration trop élevé peut entartrer sévèrement une installation. L'encrassement biologique et la corrosion bactérienne sont les autres problèmes de ces installations, avec les légionelles qui sont dispersées par les tours aéroréfrigérantes. **(Schéma1)**

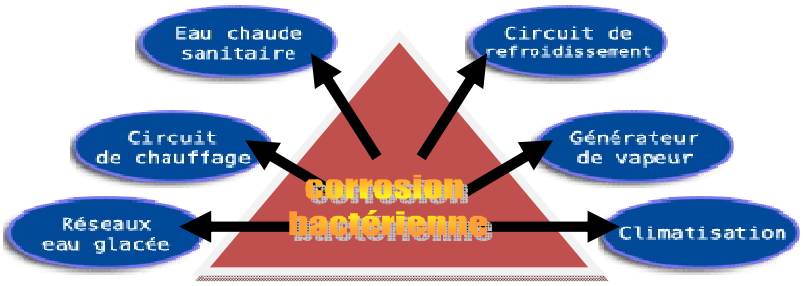


Schéma1 : Différentes installations touchées par la corrosion bactérienne.

I.2.5. Corrosion par piqûre [2]

La corrosion par piqûre désigne une attaque locale d'une surface passive. Elle nécessite la présence d'**anions agressifs**, notamment les ions Cl^-, Br^-, I^- et d'un oxydant. Elle se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres), alors que la surface passive reste intacte. Le nombre et la forme des piqûres de corrosion varient selon les conditions expérimentales **(Figure 4)** : on trouve des piqûres profondes montrant une attaque cristalline (a), des piqûres occluses (b) et des piqûres hémisphériques brillantes (c).Cette dernière morphologie apparaît souvent lors d'essais potentiostatiques. La dimension des piqûres varie de quelques micromètres à quelques millimètres.

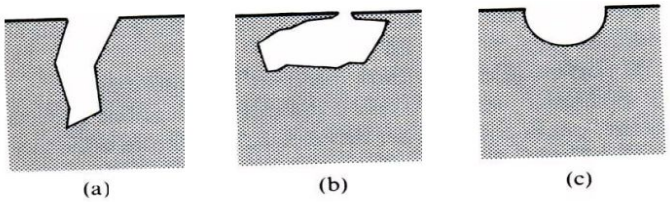


Figure 4 : Morphologie de piqûres : piqûre profonde (a), piqûre occluse (b), piqûre hémisphérique(c).

La **Figure 5** représente schématiquement le mécanisme de corrosion par piqûre. En présence d'oxygène ou d'un oxydant, tel que le FeCl. Une pile de corrosion se forme entre la surface extérieure, passive et cathodique, et l'intérieur de la piqûre, actif et anodique. Le rapport de surfaces anode/cathode étant petit, la corrosion peut devenir très rapide à l'intérieur de la piqûre. Bien qu'une petite quantité de métal se dissolve, les cavités ainsi crées deviennent vîtes profondes, au point de percer la paroi d'un tuyau.

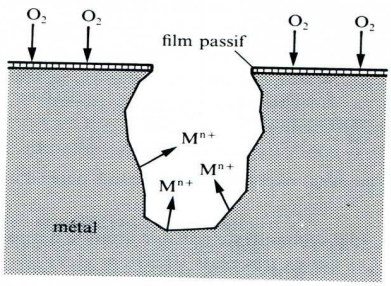


Figure5 : Corrosion par piqûre : réaction anodiques et cathodiques.

La vitesse moyenne de corrosion, déterminée par gravimétrie, ne permet donc pas d'apprécier l'importance d'une telle corrosion. Pour cette raison, on caractérise le degré d'attaque par le coefficient de piqûration F_p (pitting factor), défini par :

$$F_p = L_{max} / L_{av} \quad \textbf{(3)}$$

Où, L_{max} désigne la profondeur maximum de pénétration, mesurée normalement à l'aide d'un microscope optique et L_{av} la profondeur moyenne de dissolution, déterminée par perte de poids.

I.3. Principaux facteur de corrosion

I.3.1 Facteurs métallurgiques

- **Composition**

Les éléments d'addition qui entrent dans la composition d'un alliage peuvent améliorer certaines propriétés caractéristiques mécaniques, fragilité, sans améliorer la tenue à la corrosion **[5]**.

- **Traitements thermiques**

Les traitements thermiques mis en solution (trempe et revenue) qui concernent plus particulièrement les alliages à durcissement structural, provoquent des changements dans la répartition des constituants métalliques en présence des alliages.
Ils ont une incidence très importante sur la sensibilité de ces alliages, certaines forment la corrosion sous contrainte **[5].**

- **Traitements mécaniques**

Lors d'un traitement mécanique de surface, les couches superficielles sont déformées plastiquement sous l'effet de fortes pressions locales. Cette action mécanique modifie à la fois la forme, la rugosité, les contraintes et la dureté de la surface **[6]**.

Les déformations faites dans le domaine élastique peuvent également favoriser la naissance du phénomène de corrosion **[7]**.

- **Traitement de surface et revêtement**

Les traitements de surface ont pour but de préparer la surface métallique à recevoir un revêtement et donner à cette surface un aspect agréable à l'œil. Un bon revêtement protège le métal de la corrosion.

On peut citer d'autres facteurs qui sont liés aux conditions d'emploi, tels que : la forme de la pièce, les procédés d'assemblages (rivets, clous, soudures …).

I.3.2. Facteurs liés aux conditions d'emplois [8]

- **Température d'utilisation**

Elle favorisera ou aggravera la tenue à la corrosion suivant le cas.

- **Procédés d'assemblage**

Le rivage, le boulonnage et le fondage fait dans des mauvaises conditions entraîne rapidement la corrosion des pièces finies.

- **Sollicitation mécanique**

Il s'agit d'un phénomène particulièrement important (fragilisation par des forces extérieures), noté dans le cas des aciers inoxydables ou des aciers à très haute limite élastique.

- **Etat de surface**

Etant un aspect important de la tenue à la corrosion, on a toujours intérêt à bien sauvegarder l'état de surface du métal dans les opérations de mise en forme pour éviter les bavures, griffures.

I.3.3. Facteurs dépendant du réactif [9]

- ✓ **La concentration**

La vitesse de corrosion dans l'eau dépend de la concentration de certains éléments qui y sont dissous, comme les chlorures, les sulfates.

- ✓ **L'oxygène**

La vitesse et la forme de la corrosion de certains métaux sont fortement influencées par la teneur en oxygène du liquide avec lequel ils sont en contact.

- ✓ **Le pH**

Le pH est un facteur très important de la tenue à la corrosion des métaux et de leurs alliages dans la solution aqueuse.

Il est bien connu que l'acier résiste mal dans les milieux acides. Il est donc indispensable de connaître le pH du milieu dans lequel on envisage l'utilisation du métal.

I.4. Généralités sur le béton armé et la corrosion des armatures métalliques dans le béton

I.4.1. Le béton [10]

Le **béton** est le deuxième produit le plus utilisé mondialement par la société, après l'eau potable : 1 m^3 par an et par habitant.

Le **béton** est un matériau de construction composite fabriqué à partir de granulats naturels (sable, gravier) agglomérés par un liant. Le liant peut être qualifié d'« hydrique », lorsque sa prise se fait par hydratation.

Ce liant est appelé couramment « ciment » ; on obtient dans ce cas un « béton de ciment » un des plus souvent utilisés.
On peut aussi utiliser un liant hydrocarboné (bitume), ce qui conduit à la fabrication du « béton bitumineux ».
Le « coulis » est un mélange très fluide de ciment et d'eau.

Enfin, lorsque les granulats utilisés avec le liant hydraulique se réduisent à des sables, on parle alors de « mortier ». On peut optimiser la courbe granulaire du sable, auquel cas on parlera de « béton de sable ».
Le béton frais associé à de l'acier permet d'obtenir le « béton armé », un matériau de construction courant.
Le béton frais associé à des fibres permet d'obtenir des « bétons fibrés ».

I.4.2. Le Ciment [11]

Il existe plusieurs sortes de ciment offrant des caractéristiques différentes. Le plus employé est le ciment dit « Portland ».

Le ciment Portland résulte du broyage du clinker, roche artificielle élaborée vers 1450°C dans des fours rotatifs. Les produits de départ sont l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ (80%) et l'argile (20%). A haute température, les éléments chimiques se recombinent pour donner des silicates de calcium (principalement le silicate tricalcique C_3S, qui représente 50 à 70% du clinker), le silicate bicalcique (20%), l'aluminate (8% à 10 %) et l'aluminoferrite de calcium, souvent intimement enchevêtrés.

Une petite quantité de sulfate de calcium $CaSO_4$ (environ 5%) est ajoutée lors du broyage, comme régulateur de prise (gypse, hémi hydrate, anhydrite)**.**

I.4.3. Eau de gâchage [11]

L'eau de gâchage doit être propre et ne pas contenir plus de5 grammes par litre de matières en suspension (vases, limons, etc.) ni plus de 35 grammes de matières et sels solubles, sous réserve que ces sels dissous ne risquent pas de nuire à la conservation des bétons (acides, sulfates, sels corrosifs, matières organiques).

L'utilisation d'eau de mer comme eau de gâchage provoque généralement une chute sensible de la résistance du béton, de plus, elle favorise la corrosion des armatures et peut être particulièrement dangereuse dans le cas de bétons fortement armés ou précontraints.

I.4.4. Granulats (les cailloux) [11]

La force du béton est dans ses cailloux. Un caillou est un petit morceau de pierre qu'on ne doit pas reconstituer ... (Un béton sans caillou est un mortier ...) .Le meilleur béton contient le maximum de cailloux (pour un volume déterminé), tout le jeu consiste alors à remplir les interstices avec du sable, le ciment sert à coller le tout. S'il n'y a pas assez de sable, le béton sera poreux. S'il y en a de trop, le béton tend à être du mortier. Les meilleurs bétons contiennent des cailloux et des sables de différentes granulométries, des gros cailloux avec des petits qui se logeront dans les interstices laissés par les gros. Du gros sable qui se logera dans les interstices laissés par les petits cailloux. Et, enfin, du sable fin qui se logera dans les interstices laissés par le sable gros.

Lorsque le béton est armé, la granulométrie des éléments les plus gros est limitée par la plus petite distance entre deux armatures ou entre une armature et un bord du coffrage (souvent, cette distance est de 2,5 cm).

I.4.5. Adjuvants [11]

Les adjuvants sont des produits d'addition, ajoutés en faible quantité aux mortiers et bétons au début de leur malaxage et destinés à en modifier certains caractères.

L'utilisation des adjuvants doit faire l'objet de justifications spéciales, ainsi que d'un accord du maître de l'œuvre.

Le mode d'emploi et le dosage doivent être prescrits par le maître de l'œuvre et strictement respectés. Des précautions doivent être prises pour assurer une répartition uniforme du produit dans le mélange.

On distingue principalement :

- **Les plastifiants et fluidifiants :** Ces produits permettent de réduire la quantité d'eau de gâchage pour une même plasticité ou d'accroitre la plasticité pour une meilleure ouvrabilité sans augmentation de l'eau de gâchage.
- **Les contraintes d'air :** Ces produits, parfois mélangés préalablement au ciment provoquent l'inclusion dans la masse de béton de bulles d'air, nombreuses mais très fines, qui confèrent au béton frais une plus grande plasticité et au béton durci une meilleure résistance au gel.
- **Les retardateurs de prise** : Ces produits peuvent être nécessaires lorsque la prise du béton doit être retardée**.**

I.5. Mécanisme de corrosion des armatures du béton

a) Généralités

Dans la solution interstitielle du béton sain, les ions Fe^{2+}, produit de la dissolution anodique, peuvent rester sous la forme $Fe(OH)_2$ ou être oxydés en ions Fe^{3+} (qui se trouvent sous la forme $Fe(OH)_3$, formant le mince film passif à la surface de l'acier). Dans ce cas, l'acier est protégé et il n'y a pas de dommages détectables dus à la corrosion.

La dépassivation de l'acier dans le béton se produit le plus souvent par l'action de deux agents qui peuvent se présenter simultanément : le dioxyde de carbone, CO_2 (carbonatation), et les chlorures se trouvant au niveau des armatures. Ces deux agents interagissent entre eux puisque la carbonatation peut affecter la diffusion de chlorures au sein du béton en changeant la structure des réseaux poreux **[12].** La carbonatation pourrait provoquer une réduction de la porosité totale et une redistribution de la taille des pores. Cela pourrait rendre la pénétration des chlorures plus difficile **[13].**

b) Carbonatation

L'état de corrosion actif fait suite à la carbonatation du béton d'enrobage qui correspond à la formation de carbonate de calcium ($CaCO_3$) à partir de la portlandite, et à une diminution simultanée du pH de la solution interstitielle du béton :

$$\underset{pH > 12}{Ca(OH)_2} + CO_2 \longrightarrow \underset{pH < 9.5}{CaCO_3} + H_2O \qquad \textbf{(4)}$$

Dans un tel béton la couche passive ne résiste pas et la corrosion démarre.

Par ailleurs, lorsque la teneur en chlorures atteint ou dépasse une valeur critique (voir la partie e) Teneur critique en ions chlore), la couche passive ne peut plus protéger l'acier.

La dépassivation nécessite un taux de Cl^- élevé si l'alcalinité de la solution interstitielle est suffisamment élevée. Par contre, si le pH est inférieur à 9.5, la teneur critique en chlorure nécessaire pour provoquer la dépassivation est plus faible. La présence d'ions chlore attaque le film d'oxyde mais n'a pas d'influence sur la composition et la structure des produits de corrosion. C'est l'oxygène qui détermine la composition chimique de ces produits. Selon Tuutti **[14]** le processus de corrosion des aciers dans le cas d'un béton initialement sain s'effectue généralement en trois étapes (**Figure 6) :**

1. la phase d'initiation (phase A) : l'acier est stabilisé par la couche de passivation qui empêche la formation de rouille, mais au cours de cette période, les agents agressifs pénètrent dans la structure poreuse du béton d'enrobage.

2. la phase d'amorçage ou de propagation (phase B) correspondant à la dépassivation progressive de l'acier lorsque les agents agressifs ont atteint l'interface acier-béton.

Durant la deuxième phase se produit la propagation de la rouille produite par les réactions d'oxydation à la surface du métal. La formation des produits d'oxydation provoque un gonflement qui finit par provoquer la fissuration de l'enrobage (phase C).

En pratique, on doit donc faire en sorte que la période d'amorçage soit la plus longue possible. On peut allonger cette étape en prévoyant des épaisseurs de recouvrement suffisantes et en choisissant une formule de béton permettant de diminuer sa perméabilité (eau, gaz).

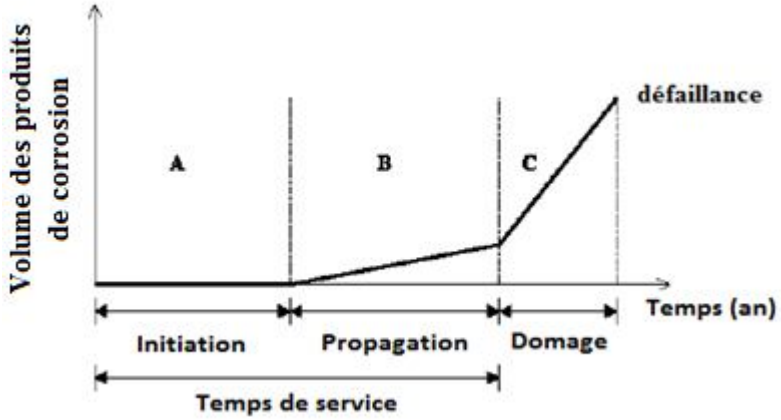


Figure 6. Cinétique du comportement des armatures et du béton d'enrobage **[10].**

c) Rôle des chlorures

Les chlorures peuvent exister dans le béton selon les trois formes suivantes :

- ✓ libres et dissous dans la solution interstitielle
- ✓ absorbés physiquement sur les parois des pores du béton
- ✓ chimiquement liés, principalement sous la forme de chloroaluminates résultant des réactions chimiques entre les chlorures et des phases du ciment hydraté.

Ces trois formes sont en équilibre et leurs proportions respectives varient en fonction de nombreux facteurs tels que la teneur globale en chlorures, la nature du ciment, la composition et l'humidité du béton, son âge ou la température. D'un point de vue de la corrosion des armatures, ce sont les chlorures libres dissous (la première forme), qui participent au phénomène de corrosion.

Les chlorures présents dans le béton peuvent avoir été introduits lors du gâchage, ou avoir pénétré à partir du milieu environnant.

La vitesse de pénétration des chlorures dans les pores du béton varie selon la structure poreuse et les conditions d'exposition. En milieu saturé, elle peut être décrite par un processus de diffusion respectant la loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \textbf{(5)}$$

Où : D_a est le coefficient de diffusion apparent qui prend en compte la possibilité de « Piégeage » des ions chlore par réaction chimique avec les aluminates ou par adsorption à la surface des pores et C(x,t) est la concentration en ions chlore, à une profondeur x au bout du temps t.

Les chlorures qui pénètrent dans le béton peuvent en effet réagir chimiquement avec le C_3A du ciment. Cette réaction produit des monochloroaluminates hydratés ($C_3A.CaC_{l2}.10H_2O$) qui sont des hydrates relativement stables dans le béton.

La formation des chloroaluminates permet de fixer des chlorures dans le béton, ce qui réduit en conséquence la teneur en chlorures libres et, par le fait même, les risques de corrosion. Ce phénomène explique pourquoi les ciments riches en C_3A offrent en général une meilleure protection contre la corrosion des aciers.

d) Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion des barres d'armature est plus grande en présence de chlorures. Les chlorures ont deux effets dans les mécanismes de corrosion :

- ils diminuent la résistivité de l'électrolyte, ce qui facilite le transport des ions d'un site à l'autre
- ils dépassivent les aciers par destruction locale de la couche superficielle (piqûres).

Aux endroits où la couche a été détruite, l'acier se dissout (zone anodique), alors que le reste de la surface encore passivée correspond à la zone cathodique. Les chlorures agissent aux zones anodiques en augmentant la vitesse de corrosion **[15].** La surface des zones anodiques est plus petite que celle des zones cathodiques ce qui accélère encore la vitesse de corrosion **[16].**

Le rapport cathode/anode élevé favorise la progression localisée et en profondeur de la corrosion, formant des piqûres ou une corrosion caverneuse **[17].** Les réactions de corrosion au niveau de la cellule caverneuse sont encore mal comprises. Le mécanisme de ce type de corrosion est complexe car la composition de la solution à l'intérieur de la piqûre est modifiée par rapport à celle de la solution interstitielle qui l'entoure **[18].**

Au fond de la piqûre, les ions chlore s'associent avec l'ion hydrogène de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et sont constamment recyclés :

$$Fe^{2+} + Cl^- + H_2O \rightarrow FeOH^+ + H^+Cl^- \quad \textbf{(6)}$$

$$H^+Cl^- \rightarrow Cl^- + H^+ \quad \textbf{(7)}$$

Ces réactions engendrent une importante baisse du pH, entre 3.8 et 5 **[19], [20].**

La dissolution du fer est alors accélérée. Les ions ferreux Fe^{2+} diffusés hors de la piqûre se combinent avec les ions hydroxyles de la solution interstitielle tandis que la réaction cathodique est la même que dans le cas de corrosion en absence de chlorure. La **Figure 7** montre le schéma de la corrosion par les ions chlorure **[21].**

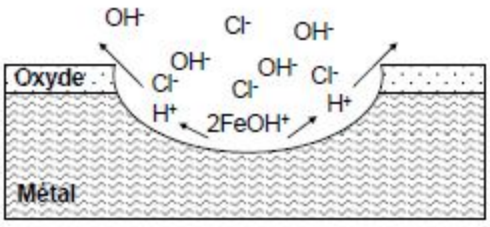


Figure 7 : Modèle de PAGE d'attaque de l'acier par les ions chlore **[21].**

Plus la concentration en chlorure au niveau des armatures est grande, plus la vitesse de corrosion est élevée. Une fois la corrosion amorcée, il est plus difficile d'y remédier que dans le cas de la carbonatation.

e)Teneur critique en ions chlore

Pour exprimer la teneur critique des ions chlore nécessaire pour l'amorçage de la corrosion, il est habituel de considérer le rapport Cl^-/OH^-, des ions activant Cl^- par rapport aux ions passivant OH^-.

Selon Haussman **[22]**, la valeur moyenne du rapport Cl^-/OH^- suffisante pour lancer la corrosion des aciers, dans une solution alcaline dont l'intervalle de pH est de 11.6 à 12.4, est de l'ordre de 0.6. Si le pH est de 13.2, le rapport critique est de l'ordre de 0.83. D'autres études ont démontré que la teneur critique en Cl^- est associée à un changement de nature des produits d'oxydation à la surface de l'acier. Lorsque $Cl^- < OH^-$, il se forme de l'hydroxyde ferreux stable ; lorsque le $Cl^- > OH^-$, l'hydroxyde formé est instable, cette instabilité correspond à la formation de produit de corrosion. La **Figure 8** montre l'influence du rapport Cl^-/OH^- sur les produits de la corrosion.

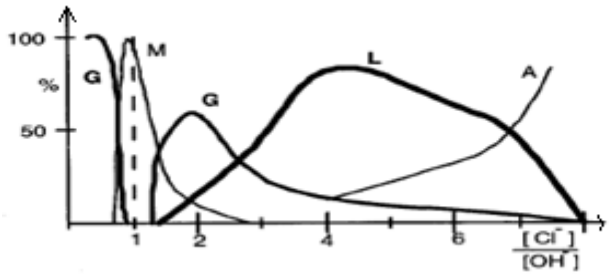


Figure 8 : Produits de corrosion du fer dans un milieu selon le rapport Cl^-/OH^- **[23]**
(G : goethite (α-FeOOH) ; L : lépidocrocite (γ-FeOOH) ;
A : akaganéite (β-FeOOH) ; M : magnétite (Fe3O4)).

Gouda **[24]**, qui a étudié la corrosion des aciers immergés dans une solution alcaline, a constaté l'existence d'une relation linéaire entre le pH et la concentration des chlorures :

$$pH = 0.83 \log C_{Cl^-} + K \qquad \textbf{(8)}$$

Où : $\mathbf{C_{Cl^-}}$ est la concentration critique de Cl^-, et **K** est une constante.

La difficulté de mesurer la teneur en ions OH^- dans le béton au contact de l'acier, a conduit à utiliser un autre type d'indication, à savoir le pourcentage en ions chlore par rapport

au poids de ciment ou de béton. Des essais de laboratoire **[25]** suggèrent que la propagation de la corrosion s'amorce pour une concentration en ions chlore de l'ordre de 0,5% en poids de Ciment.

D'après Broomfield **[26]**, le seuil critique correspond plus exactement au moment où le rapport Cl^-/OH^- devient supérieur à une valeur comprise entre 0,6 et 1,0. Ce seuil est atteint lorsque la concentration en chlorures solubles est approximativement de 0,2 à 0,4% par rapport à la masse de ciment.

I.6. Méthodes de protection de corrosion des armatures du béton

I.6.1.Déchloruration [27]

Cette technique, a pour objet d'extraire les ions chlorures du béton. A la cathode et l'anode les réactions sont identiques à celles de la réalcalinisation (à l'anode, il y a en plus dégagement de chlore). Au sein du béton, il y a migration d'ions : Cl^-, Na^+, K^+, Ca^{++}.

Les ions chlorures sont récupérés dans la couche externe, puis éliminés. Toutefois, si la pénétration est trop élevée, et dépasse les armatures de peau, la migration des chlorures ne se fera pas correctement.

Les contrôles consistent dans la vérification du profil de concentration en chlorures, avant et après le traitement.

I.6.2. Réalcalinisation [27]

Cette méthode a pour objectif de réintroduire une certaine alcalinité au sein du béton, à l'aide de courant électrique. Celui-ci est introduit au travers du réseau d'armatures (cathode, pole négatif), par l'intermédiaire d'un treillis extérieur (anode pole positif), appliqué sur le parement, et d'une solution de carbonate de soude (molaire, soit environ 100g/l), imprégnant une pâte à base de fibres de cellulose (contact électrolytique avec le béton). Le courant est appliqué grâce à un générateur. Les densités de courants sont de l'ordre de 0,5 à 2 A/m^2 de béton, pendant une durée de quelques semaines.

- Sur les armatures, il y a production d'ions hydroxyles, assurant progressivement une alcalinité.
- Sur les treillis, il y a dégagement d'oxygène. Au sein du béton il y a transport d'électrolyte alcalin.

Les contrôles consistent en une cartographie de la profondeur de carbonatation, et d'un examen pétrographique des granulats (risques d'alcali réaction). Ce procédé est particulièrement adapté aux structures fortement carbonatées, mais peu dégradées.

Par les inconvénients, on peut citer :

- Les risques de formation de fissure dans le béton, du fait des densités de courant élevées,
- Les risques de fragilisation par l'hydrogène (armatures de précontraintes par fils adhérents),
- Les risques d'alcali réaction.

Ces deux traitements ont pour objet de remettre à l'état initial le béton, et doivent sûrement être complétés par des mesures additionnelles de protection.

I.6.3. Revêtement organique sur armature [27]

Fortement développés aux USA, au Canada, et dans les pays du Golfe, ces procédés ne sont pas utilisés en France. Ce sont essentiellement des revêtements à base de résines époxy poudres. Les performances mécaniques et protectrices ont été examinées. L'efficacité de ces revêtements est bonne, même si on note une légère perte d'adhérence.

I.6.4. Armatures spéciales [27]

Il est également possible d'agir directement sur l'acier lui-même de deux manières :

- En modifiant sa nature : des aciers spéciaux (à haute teneur en phosphore, cuivre et chrome), ont été développés. Les aciers inoxydables (nuance ASTM 304 OU 316) se comportent très bien dans le béton, même en milieu chloruré.
- En le revêtant. Dans ce domaine, la galvanisation des armatures apparait être intéressante.

I.6.5. Protection cathodique

La protection cathodique des armatures consiste à leur imposer un potentiel électrique suffisamment négatif pour que le fer ne puisse pas se dissoudre. C'est une méthode qui n'est que peu employée et qui est appliquée à des ouvrages particuliers (ponts, plates-formes pétrolières) **[28]**.

I.7. Protection par les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion ont un intérêt croissant puisqu'ils peuvent être considérés comme technique prometteuse offrant une pratique facile avec des coûts réduits. Pour cette raison, une gamme étendue des inhibiteurs est, de nos jours, disponible pour le client **[29]**.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classifiés selon leurs méthodes d'application, selon leur mécanisme de protection, ou leur contenu.

I.7.1. Méthodes principales d'application:

- ajoutés comme mélange au béton frais ou aux mortiers de réparation
- appliqué sur la surface du béton durci pour traitement extérieur

Ils sont :

a. Anodiques :

L'action anodique d'inhibiteurs sur la dissolution de l'acier est de réduire le taux de corrosion par une augmentation du potentiel de corrosion de l'acier. L'inhibiteur anodique le plus généralement utilisé est le nitrite de calcium ($Ca(NO_2)_2$). Le nitrite de sodium, le benzoate de sodium et le chromate de sodium ont été également employés.

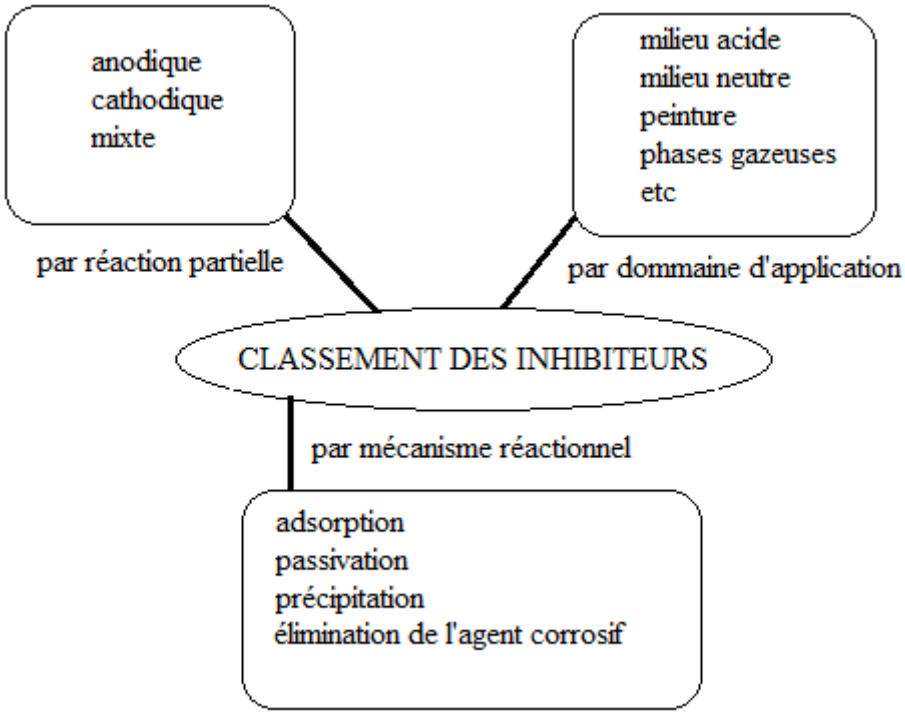
b. Cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques agissent sur la réaction de l'oxygène sur la surface en acier et ils réduisent le taux de corrosion par une diminution de potentiel de corrosion. Les inhibiteurs cathodiques les plus généralement utilisés sont l'hydroxyde de sodium et carbonate de sodium, qui sont censés à augmenter le pH près de l'acier, et réduire le transport de l'oxygène en couvrant la surface en acier. Des phosphates, polyphosphates et silicates sont également employés.

c. mixtes :

Les inhibiteurs mixtes agissent sur les sites anodiques et cathodiques en même temps. Ils réduisent le taux de corrosion sans changement du potentiel de corrosion. Généralement ils agissent par l'adsorption extérieure au-dessus de la surface de l'acier en contact avec l'inhibiteur et forment par conséquent une couche protectrice mince. Les inhibiteurs mixtes, avec les groupements hydrophobes qui ont les groupes polaires tels que N, S, OH sont efficaces. Des composés organiques de polymère tels que l'amine et l'aminoalcool (AMA) sont également employés **[30]**.

Les inhibiteurs connus sont classés selon l'organigramme suivant (**Schema 2**) :



Schema 2: Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.7.2. Protection par les inhibiteurs organiques

Les composés organiques susceptible d'inhiber la corrosion contiennent, en principe, un centre actif N, O, S, P susceptible d'échanger des électrons avec le métal.

- **Amines et aminoalcools**

Les inhibiteurs organiques utilisés pour la protection de l'acier dans le béton sont souvent des amines, des aminoalcools (AMA), et leurs sels avec des acides organiques et inorganiques.

Certaines études (en utilisant la spectroscopie de masse ionique) **[31-32]** rapportent que les aminoalcools et les radicaux associés forment une couche sur la surface en acier, qui couvre complètement tous les sites anodiques et les sites cathodiques et donc ils sont des inhibiteurs mixtes. D'autres études (par polarisation potentiodynamique) **[33-34]** suggèrent que les inhibiteurs d'AMA agissent principalement sur la réaction anodique et causent une augmentation du potentiel de corrosion même si cette augmentation n'est pas très marquée. Gaidis **[35]**, rapporte que les éthanolamines ($H_2N–CH_2–CH_2–OH$) et le dimethylethanolamine ($(CH_3)_2N–CH_2–CH_2–OH$) peuvent commander la corrosion en attaquant les sites cathodiques, où l'oxygène est réduit en hydroxyle.

Cependant, il y a beaucoup de résultats au sujet du film formé par des inhibiteurs organiques: l'épaisseur et la composition du film protecteur dépend de la concentration de l'inhibiteur **[36-37]**. On a rapporté que l'inhibiteur de DMEA (dimethylethanolamine)

composant principal des inhibiteurs d'AMA est adsorbé sur l'acier doux dans les couches d'épaisseur de 2–10 nm **[38]**. Selon d'autres études, qui ont employé la spectroscopie d'impédance électrochimique, une concentration limite de 0.5–1.0% (dans une solution extraite à partir du béton) serait nécessaire pour que l'inhibiteur d'AMA forme un film protecteur. Des concentrations plus élevées d'inhibiteur (2% et 4%) et des taux plus élevés de chlorure (de 2% à 4%) n'ont aucun effet sur le film protecteur **[32- 37]**.Ce résultat a été confirmé par une autre étude de recherche effectuée par spectroscopie de photoélectron de rayon- X. Il en découle que la couche constituée par DMEA est par adsorption chimique plutôt que par adsorption physique **[37- 39]**.

Les inhibiteurs organiques d'amine–ester ont des effets filmogènes. Le composant filmogène est un groupe d'amine. Les esters ont un effet d'imperméabilisation **[39-40]** Les esters hydrolysés par l'eau alcaline forment l'acide carboxylique et son alcool correspondant. La réaction est présentée dans l'équation (I-26), où R et R' représentent différentes molécules d'hydrocarbures:

$$RCOOR' \text{ (ester)} + OH^- \text{ (base)} \longrightarrow RO_2^- \text{ (anion d'acide)} + R'OH \text{ (alcool)} \qquad \textbf{(9)}$$

L'anion carboxylique est rapidement converti dans le béton en sel insoluble de calcium d'acide gras. Les acides gras créés et leurs sels de calcium fournissent un enduit hydrophobe dans les pores**.** Cependant, une autre étude de recherche par Elsener et coll. **[41]** a indiqué que la perméabilité des chlorures n'est pas affectée par l'acide carboxylique.

Les inhibiteurs à base d'AMA ont deux composants. Comme les inhibiteurs amine–ester: le composant principal est aminoalcool volatil et l'autre composant est un acide, qui forme un sel avec de l'aminoalcool **[41-42]**. Un inhibiteur organique appliqué sur la surface examinée dans une étude de recherche **[41]** se compose de ~95% d'une hydroxylamine volatile (principalement DMEA), et d'acides carboniques (principalement acide benzoïque [C_6H_5COOH], partie non-volatile). L'efficacité d'inhibition de ces deux composants s'est avérée très basse quand ils ont été examinés séparément **[41]** La pénétration insuffisante du composant non-volatile **[42]** peut réduire l'efficacité de l'inhibiteur, qui peut être un grand problème quand l'inhibiteur est appliqué sur la surface du béton durci. Après la précipitation des acides carboxyliques carboxylates de calcium **[39-43]**. L'inhibition est impossible **[41]**

.l'évaporation de la partie volatile peut également être un facteur pour réduire l'efficacité. L'inhibition insuffisante par un composé à base d'AMA est attribuée à la présence de chlore et l'oxygène en sa composition **[44]**.Une conclusion intéressante prouve que pour le béton de mauvaise qualité E/C (250; 0,6) la résistance de polarisation (déterminée par la spectroscopie d'impédance) augmente avec AMA contenue (0, 3,6 et 9 l/m^3). Ce qui est interprété par la formation d'un film autour de l'acier. Mais la concentration plus élevée que 6 l/m^3 n'est pas efficace (ou inutile). Cependant, pour le béton dense (400; 0,4), la résistance de polarisation diminue avec la quantité d'AMA, ceci est attribué à la formation d'un film non-stable dans le béton en raison de son épaisseur élevée **[45].**

IV. Bases de Schiff

En souvenir du chimiste Hugo Schiff qui synthétisa et étudia les bases de Schiff pour la première fois en 1864. Ces ligands sont généralement obtenus par la condensation d'une amine primaire sur un composé carbonylé qui conduit par une réaction obéissant à un équilibre conduisant à la formation d'un aminoalcool peu stable.

Ce dernier se déshydrate facilement en milieu acide pour donner des imines, appelées base de Schiff.

Les imines sont souvent stables lorsque l'amine porte un groupement aryle. Sinon, dans certains cas, elles se décomposent.

Il est à noter qu'il est nécessaire de déplacer l'équilibre vers la formation de l'imine. A ce niveau, il est important de signaler que l'élimination de l'eau constitue l'opération clé pour le déplacement de l'équilibre vers la droite (vers la formation de la base de Schiff).

Ainsi, d'autres méthodes de synthèse ont été rapportées par DAYAGI et DEGANI **[46]**.

Les imines, comme dans les composés carbonylés, possèdent une double liaison polarisée, elles peuvent donc donner des réactions d'addition.

Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination notamment avec les métaux de transition ils peuvent être classés selon leurs nombres de sites de chélation.

Dans la littérature les bases de Schiff ont des activités biologiques (antibactériens, anti tumeur, anti-inflammatoires), elles sont utilisées aussi comme des agents de complexation et inhibiteurs de corrosion surtout en milieux acides **[47]**.

II.1. Description des méthodes utilisées

II.1.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie est une technique physique de séparation. L'échantillon contenant une ou plusieurs espèces est entraîné par un courant de phase mobile (liquide, gaz ou fluide supercritique) le long d'une phase stationnaire (papier, gélatine, silice, polymère, silice greffée etc.) ; Chaque espèce se déplace à une vitesse propre dépendant de ses caractéristiques et de celles des deux phases. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant avec un rapport frontal (R_f) qui est défini par le rapport suivant :

$$\mathbf{Rf = d_{substance} / d_{solvant}} \qquad \mathbf{(10)}$$

Dans le quel :

$\mathbf{d_{sub}}$: Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache)

$\mathbf{d_{sol}}$: Distance parcourue par le front du solvant.

Cette technique d'analyse chimique peut être couplée à un détecteur en vue d'une analyse qualitative ou quantitative du milieu. La chromatographie analytique est utilisée pour identifier ou doser les composés chimiques d'un mélange et déterminer leur concentration. La chromatographie préparative est utilisée pour purifier les produits et collecter des fractions.

II.1.2. Spectrophotomètre ultraviolet visible UV VIS

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode quantitative. Elle est basée sur la quantité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique. L'absorption de la lumière fait passer des électrons d'un niveau d'énergie plus bas, état stable (correspondant à une orbitale liante σ ou π ou non liante n) à un niveau d'énergie plus élevée au état excité (celui d'une orbitale anti-liante σ* ou π*) : on peut provoquer les passages illustrés. **(Figure9)**

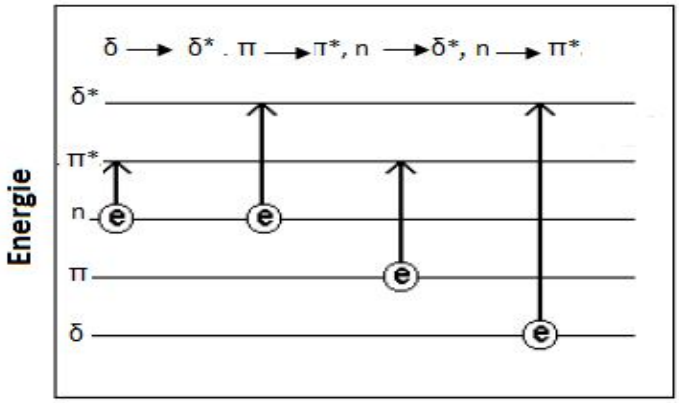


Figure 9 : Transitions électroniques.

Ces changements, dans la structure électronique, sont décrits par la relation suivante :

$\Delta E = E2 - E1 = h\nu = hc / \lambda$ **(**relation de Planck**)** **(11)**

D'où :

λ : Longueur d'onde de la radiation.

ν : Fréquence de la radiation

c : Vitesse de la lumière.

h : constante de Planck.

(E2 – E1) : Energie de passage d'un niveau énergétique à l'autre.

Cette technique sert à élucider la structure des molécules organiques en indiquant la présence ou l'absence de conjugaison dans un échantillon donné. Elle sert d'avantage à déterminer les concentrations inconnues selon la loi de Beer-Lambert **.**

$$\mathbf{Log\ (I_0/I) = \varepsilon lc} \qquad \mathbf{(12)}$$

La partie d'énergie absorbée est :

$$\mathbf{I=I_0\ e^{-2.3\varepsilon lc}} \qquad \mathbf{(13)}$$

D'où :

I : Intensité de la radiation après absorption.

I_0 : Intensité de la radiation avant absorption.

c : Concentration de la solution.

II.1.3. Spectroscopie infrarouge I.R

La spectroscopie infrarouge est une méthode qualitative qui sert à déterminer les groupements fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000-500 cm^{-1}. De nombreux groupements fonctionnels de molécules organiques présentent ainsi des vibrations caractéristiques, qui correspondent aux bandes d'absorption dans des régions définies du spectre I.R.

II.1.4. Analyse élémentaire

Elle permet de déterminer les différents pourcentages des éléments simples qui forment le corps ou le composé organique. La technique est dite combustion contrôlée ou méthode de LIEBIG (1823).

$$\text{Composé organique}\,(C.H.O.N) + O_2\,(\text{excès}) \xrightarrow[700\ ^{o}C]{CuO} CO_2 + H_2O + N_2 + Cu\downarrow + O_2 \qquad \textbf{(14)}$$

II.1.5. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

La spectrométrie de masse est utilisée dans pratiquement tous les domaines scientifiques : physique, astrophysique, chimie en phase gazeuse, chimie organique, dosages, biologie, médecine… .

II.1.6. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette technique est utilisée pour caractériser la matière. Cela concerne :

- la recherche : lorsque l'on crée un nouveau matériau , que l'on veut connaître le résultat d'une réaction chimique ou physique (par exemple en métallurgie, pour reconnaître les produits de corrosion ou savoir quel type d'acier on a fabriqué), en géologie (géochimie) pour reconnaître la roche prélevée à un endroit ;

- pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité du produit) : dans les cimenteries, les fabriques de céramiques.
- L'industrie pharmaceutique :
- en recherche : les nouvelles molécules sont cristallisées, et les cristaux sont étudiés par diffractométrie de rayons X.
- en production : cela sert notamment à vérifier que l'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite **loi de Bragg** :

$$\lambda = 2.d.\sin\theta \qquad \textbf{(15)}$$

Où

λ : est longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

d : est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin**.**

II.1.7. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage électronique MEB est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0.5 et 0.35 KV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéité de composition élémentaire locale respectivement) **[48]**.

II.1.8 Méthode électrochimique

Introduction

L'objectif du présent travail est d'examiner le pouvoir inhibiteur de deux familles de composés organiques vis-à-vis de la corrosion d'un acier de construction en milieu basique simulant l'eau interstitielle de béton en présence de chlorures.

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimique et d'analyse utilisées dans cette étude.

a) Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique qui permet de préciser les conditions dans lesquelles une réaction d'oxydation ou de réduction est réalisable par voie électrochimique et éventuellement d'établir le mécanisme **[49]**.

Dans cette méthode, on mesure l'intensité de courant dans une cellule électrolytique en fonction de la tension électrique, on construit le diagramme tension intensité de courant et on tire des informations sur la composition de la solution électrolytique **[50]**.

Le potentiel de départ E_0 est choisi de telle façon qu'aucune substance ne soit éléctroactive. La courbe de polarisation appelée'' voltammogramme'' présente les variations de courant en fonction du potentiel.

b) Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail une tension variante linéairement avec le temps à partir d'une tension de départ dite de base ''E_b'' à une tension final.

$$\mathbf{E_{ET} = E_b + v_b\, t} \qquad \mathbf{(16)}$$

E_{ET} : potentiel imposé (volt '' V '')

t : temps écoulé pendant le balayage (seconde '' s'')

E_b : tension de départ (base) (volt '' V '')

v_b : vitesse de balayage

$$\mathbf{v_b = dE/dt} \quad \mathbf{(V/s)} \qquad \mathbf{(17)}$$

Cette méthode ayant un aspect qualitatif permet d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes Redox.

Le voltammogramme est caractérisé par le courant de pic (i_p) et le potentiel de pic (E_p).

L'allure est caractérisée par un pic de courant correspondant à la réduction (respectivement l'oxydation) de l'espèce éléctroactive dans le cas où le transfert de charge se fait sans complications cinétique **[49]**.

c) La polarisation

En électrochimie la polarisation est un phénomène qui explique la diminution d'une intensité de courant. Elle est anodique ou cathodique et peut se réduire par activation ou par concentration.

La polarisation par activation s'applique à la limite de diffusion des ions à la surface du métal. De ce fait, la polarisation par activation contrôle le taux de corrosion aux faible taux de réaction, alors que la polarisation par concentration contrôle le taux de corrosion aux taux élevé de réaction.

On trouve habituellement ces deux types simultanément et la polarisation résultante est égale à la somme algébrique de chacune d'elles.

Lorsque le milieu contient une teneur élevé en ions agressifs, la polarisation par activation est déterminante. Par contre, si la teneur en ions actifs dans le milieu est faible, la polarisation par concentration devient alors prépondérante. Le ralentissement de la réaction d'oxydoréduction peut provenir soit de la lenteur de la réaction elle-même, soit du délai d'arrivée des ions agressifs à la surface **[51]**.

d) Le taux de corrosion

Le taux de corrosion se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps.

Ce taux de corrosion s'exprime par l'équation suivante :

$$\mathbf{T_c = 534\ W/DTA} \qquad \mathbf{(18)}$$

Avec :

$\mathbf{T_c}$: taux de corrosion en millième de puce de pénétration par année (mpa).

W : perte de poids en milligramme.

D : densité de l'échantillon en g/cm^3.

A : surface de l'échantillon en puce carrée.

T : temps d'exposition en heures.

e) La vitesse de corrosion

La détermination de la vitesse de corrosion, est essentielle pour mieux comprendre le comportement d'un métal dans des conditions spécifiques. En électrochimie, cette vitesse est associée à l'intensité '' I '' du courant électrique définie comme étant la quantité d'électricité que débite un courant continu pendant l'unité de temps.

$$\mathbf{I = dq/dt = n.F.v} \qquad \mathbf{(19)}$$

Avec :

n : nombre d'électrons échangés.

F : nombre de Faraday = 96500 C.

v : vitesse de la réaction de transfert de charge

$$\mathbf{I = I_a + I_c} \qquad \mathbf{(20)}$$

Avec :

$$\mathbf{I_a = n.F.v_1} \quad \mathbf{et} \quad \mathbf{I_c = n.F.v_2} \qquad \mathbf{(21)}$$

Le courant total s'exprime par la relation :

$$\mathbf{I = n.\,F.\,(v_1 - v_2)} \qquad \mathbf{(22)}$$

v_1 et v_2 étant les vitesses de réaction anodique et cathodique.

Les réactions mathématiques traduisant les intensités de courant sont :

$$\mathbf{I_a = n.f.C_{ox}\,K_{ox}\exp(\alpha nFE/R.T)} \qquad \mathbf{(23)}$$

$$\mathbf{I_c = n.f.C_{Red}\,K_{Red}\exp(-\beta nFE/R.T)} \qquad \mathbf{(24)}$$

α,β : coefficients de transfert respectivement anodique et cathodique.

C_{ox} : concentration de l'espèce qui s'oxyde

C_{Red} : concentration de l'espèce qui se réduit.

$K_{ox} : K.exp(-\Delta G_{ox}/RT)$ **(25)**

$K_{Red} : K'.exp(-\Delta G_{Red}/RT)$ **(26)**

K et **K'** : constantes de vitesse des réactions anodique et cathodique.

ΔG : énergie d'activation.

T : température.

Les phénomènes de corrosion étant principalement déterminés par des réactions de transfert de charge, toutes les méthodes électrochimiques de mesure de la vitesse de corrosion sont basées sur la relation de BUTLER-VOLMER qui donne l'expression du courant globale pour un couple Redox :

$I = I_0 [exp (\alpha nF.\eta/R.T) - exp(-\beta nF.\eta/R.T)]$ **(27)**

I_0 : courant d'échange

η : la surtension = $E_I - E_{th}$

E_I : potentiel pour un courant I

E_{th} : potentiel d'équilibre

Cette relation peut être appliquée à un couple mixte, entre l'oxydation du métal et la réduction d'un élément de la solution. On se ramène à une équation de la forme :

$I = I_{corr} [exp(\alpha nF.(E-E_{corr})/R.T) - exp(-\beta nF.(E-E_{corr})/R.T)]$ **(28)**

I_{corr} : courant de corrosion

E_{corr} : potentiel de corrosion

α : coefficient de transfert anodique du couple Redox (M^{n+}/M)

β : coefficient de transfert cathodique du couple Redox présent dans le système

La détermination de I_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la relation **(28)**, loi de Tafel et la loi de Stern et Geary.

f) Loi de Tafel

Les courbes de polarisation présentent une portion linéaire dans des domaines de potentiels éloignés du potentiel de corrosion E_{corr}, ces domaines sont appelés domaines de Tafel. Ils s'obtiennent à partir des tracés des courbes logarithmiques pour des surtensions élevées $E>>E_{corr}$ (domaine anodique) ou $E<<E_{corr}$ (domaine cathodique), et permettent de calculer les coefficient de Tafel (β_a et β_c).

$\eta >> 0$ $\quad \mathbf{I = I_{corr}\ exp(\alpha nF.(E-E_{corr})/R.T)}$ **(29)**

$$\mathbf{Ln\ I = Ln\ I_{corr} + \alpha nF.(E-E_{corr})/R.T} \quad \textbf{(30)}$$

On a alors:

$$\mathbf{E-E_{corr} = (Ln\ I - Ln\ I_{corr})\ RT/\ \alpha nF} \quad \textbf{(31)}$$

La relation **(33)** montre une variation linéaire **Ln (I) = f (E),** qui correspond à la loi de Tafel, celle-ci est souvent mise sous la forme :

$$\mathbf{\eta = a + \beta_a\ log\ I} \quad \textbf{(32)}$$

Avec :

β_a : coefficient (pente) anodique de **Tafel = (2.3 R.T) / = (αn.F)**

$\eta << 0$ $\quad \mathbf{I = I_{corr}\ exp(-\beta nF.(E-E_{corr})/R.T)}$ **(33)**

$$\mathbf{Ln\ I = Ln\ I_{corr} - \beta nF.(E-E_{corr})/R.T}$$

On a alors:

$$\mathbf{E-E_{corr} = (Ln\ I - Ln\ I_{corr})\ RT/ -\beta nF}$$

La relation **(33)** montre une variation linéaire **Ln (I) = f (E),** qui correspond à la loi de Tafel, celle-ci est souvent mise sous la forme :

$$\mathbf{\eta = b + \beta_c\ log\ I}$$

Avec :

β_c : coefficient (pente) cathodique de **Tatel = -(2.3 R.T) / = (βn.F)**

L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion '' E_{corr}'' où elles se coupent **(figure10)** nous donne le courant de corrosion I_{corr} (pour $\eta = 0$, nous avons $I = I_{corr}$).

g) Loi de Stern et Geary (mesure de la résistance de polarisation)

La loi de Stern et Geary utilisé une propriété particulière de la courbe **I = f(E)** au voisinage de potentiel de corrosion. En effet, lorsque le potentiel appliqué est tel que :

$$\mathbf{E_{corr} - 10mV < E < E_{corr} + 10mV \text{ on a : } E - E_{corr} = \Delta E \longrightarrow 0}$$

Un développement limité au premier ordre de l'équation **(31)** aboutit à la relation de Stern et Geary :

$$\mathbf{I = I_{corr}\,[(E - E_{corr})/\beta_a - (E - E_{corr})/\beta_c]} \qquad \mathbf{(34)}$$

$$\mathbf{\Delta I = I_{corr}\,(1+2.3\Delta E/\beta_a - 1+2.3\Delta E/\beta_c)} \qquad \mathbf{(35)}$$

$$\mathbf{\Delta I/\Delta E = 2.3\, I_{corr}\,(1/\beta_a + 1/\beta_c)} \qquad \mathbf{(36)}$$

$\Delta I/\Delta E$ correspond à une résistance appelée **résistance de polarisation :**

$$\mathbf{R_p = (1/2.3\, I_{corr})\,.\,(\beta_a\,.\,\beta_c) / (\beta_a + \beta_c)} \qquad \mathbf{(37)}$$

L'expression **(37)** établit une relation de proportionnalité inverse entre le courant de corrosion et la valeur de la résistance de polarisation. Cependant, la valeur de $\mathbf{I_{corr}}$ ne peut être déduite de la valeur de $\mathbf{R_p}$ que si la quantité $\mathbf{(\beta_a\,.\beta_c) / (\beta_a + \beta_c)}$ est connue, c'est à dire si les valeurs de la pente de Tafel sont elles-mêmes connue, dans le cas contraire, on peut ce pendant remarquer que le rapport $\mathbf{(\beta_a\,.\,\beta_c) / 2.3\,(\beta_a + \beta_c)}$ est toujours centré au tour d'une valeur moyenne de 10 mV avec des écarts extrêmes de ± 10 mV il sera donc toujours possible, à partir de la mesure de $\mathbf{R_p}$, de connaître avec une bonne précision la valeur du courant de corrosion.

On aura :

$$\mathbf{I_{corr} = \beta/R_p} \quad \text{avec} \quad \mathbf{10\ mV < \beta < 30\ mV} \qquad \mathbf{(38)}$$

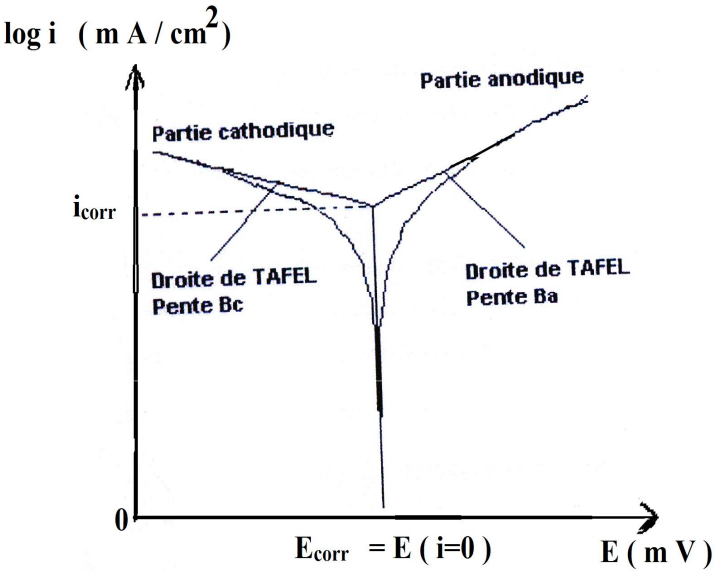


Figure 10 : Courbe de Tafel.

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Mode opératoire

Notre étude est basée essentiellement sur le tracé des courbes de polarisations i = f(e) et les droites de Tafel (log (i) = f(e)).

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental **(Schéma 3)** constitué par un potentiostat de marque TACUSSEL de type PGP 201 permettant de faire les mesures électrochimiques, un bain thermostat, un micro-ordinateur avec une interface adéquate doté d'un logiciel << **voltatmaster 4**>> permettant le traitement des données, pour établir les relations entre le potentiel, le courant et le temps, et de déterminer les différents paramètres électrochimiques.

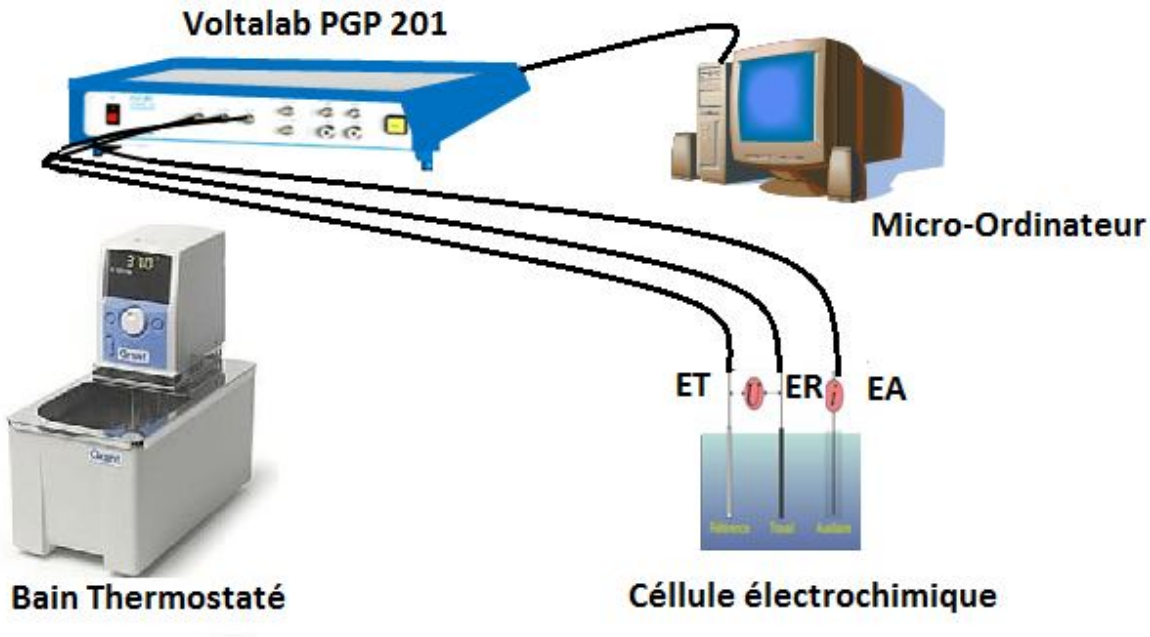


Schéma 3: Dispositif expérimental de mesure**.**

II.2.2. Cellule de mesure et électrodes

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule de mesure en verre de forme cylindrique, de contenance 100 ml, munie de 5 rodages permettant de déplacer en position fixe reproductible.

Nos éléments de travail sont :

- L'électrode de travail est un acier doux de construction de nomination F10 et de 6 mm de diamètre.

- L'électrode de référence, arrivant le plus près possible à l'échantillon pour minimiser la chute ohmique, c'est une électrode de mercure/oxyde de mercure (Hg/HgO), cette électrode de référence a un potentiel rigoureusement constant et située à +140 mV par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène (ENH).

$$\mathbf{E_{(Hg/HgO)} = (E_{(ENH)} + 140)\ \ mV} \qquad \mathbf{(39)}$$

- Une électrode auxiliaire appelée contre électrode : est une plaque de platine de 1 cm^2 de surface dont son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.

II.2.3. Préparation de la surface

Avant chaque essai électrochimique, nous procédons à un polissage mécanique sur la coupe cylindrique inferieur de 6 mm de diamètre de l'électrode de travail avec de papier abrasif à différentes granulométries, dont on protège le reste de l'électrode avec le téflon, puis on rince l'électrode à l'eau distillée. Ceci sera suivi d'un polissage avec une pâte d'alumine puis un rinçage à l'eau distillée.

Durant toute l'étude et après chaque essai, la cellule, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire sont nettoyées à l'eau distillée. L'électrode de travail suit le même traitement de décapage afin d'avoir les même conditions de travail pour tous les essais.

II.2.4. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions sont :

- ✓ L'eau distillée
- ✓ Hydroxyde de potassium (KOH) 39.2 g/mole
- ✓ Oxyde calcium (CaO) 56.08 g/mole
- ✓ Chlorure de sodium (NaCl) 58.5 g/mole

Le milieu simulant l'eau interstitielle du béton armé (pH = 13.5) a été obtenu en préparant une solution contenant 0.128 g/l de CaO et de 39 g/l de KOH.

Les essais ont été réalisés à température égal à 20°C et 01 atmosphère.

II.2.5. Choix de la vitesse de balayage

L'état stationnaire étant lent à établir dans la plupart des cas, le tracé des courbes courant-tension est délicat. Pour cette raison, le choix de la vitesse de balayage peut être rigoureux. D'après la littérature, nous avons opté pour une vitesse de 10 mV/s, cette dernière, nous permet une bonne reproductibilité des résultats.

II.2.6. Conditions de polarisation

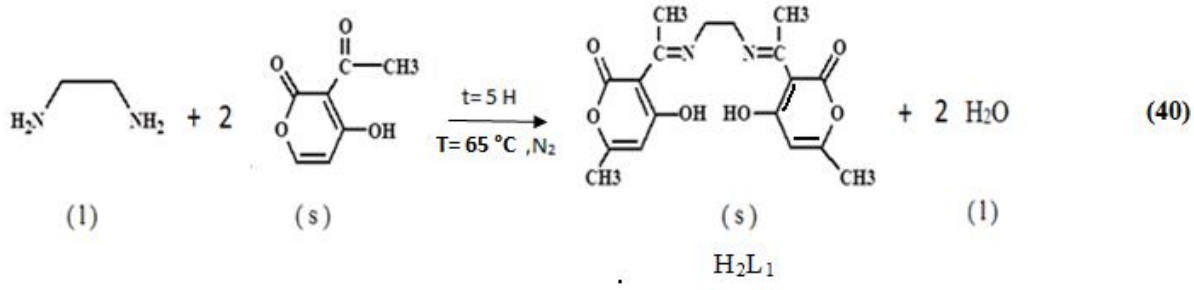
Le tracé de ces courbes a été effectué dans un domaine de potentiel allant de : -1000 mV/ $_{Hg/HgO}$ à 0 mV/$_{Hg/HgO}$ pour la partie cathodique et de 0 mV/$_{Hg/HgO}$ à 1200 mV/$_{Hg/HgO}$ pour la partie anodique, le découpage des voltampérogrammes cycliques s'avère très utile pour nos essais pour illustrer les pics d'oxydation.

III.1. Synthèse chimique et caractérisation des composés organiques -A- et -B-

III.1.1. Synthèse chimique et caractérisation du composé -A-

III.1.1.1. Synthèse du composé -A-

La synthèse de H_2L_1 nommé composé -A- est une réaction de condensation d'une mole d'éthylène-diamine et deux moles de dehydroacétic acide **(**DHA):



(40)

On dissout 336.3 mg de **(**DHA) (équivalent à 2 mmole) dans 10 ml de méthanol absolu dans un petit bécher sur une plaque chauffante sous l'effet de la température et de l'agitation, puis on le verse dans un ballon de double col de 100 ml de volume après rinçage du bécher avec le méthanol.

On fixe le ballon au-dessus d'un bain d'huile à T ≈ 65°C avec un support, puis on prend 67 µl d'éthylène-diamine avec une micro pipete (produit volatil ; d ≈ 0.9) et on le met dans 5 ml de méthanol, en suite avec une pipette pasteur on ajoute goute à goute la solution l'éthylène-diamine/méthanol dans le ballon de synthèse .On laisse le mélange au reflux sous azote.

Un précipité de couleur jaune est observé après une demi heure après le lancement de la réaction ce qui explique la formation d'un nouveau produit.

On récupère le solide formé sur un papier filtre et on élimine le méthanol inclus par évaporation sous vide (dessiccateur). Ce qui nous donne un rendement de 66%.

La recristallisation est faite dans un mélange dichlorométhane / cyclohexane (1/3 V/V) par diffusion libre.

III.1.1.2. Caractérisation physico-chimique

a) Chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand H_2L_1 a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant une plaque en gel de silice, l'éluant est le CH_2CL_2 avec 4 à 5 goute d'éthanol.

Une tache jaune concentrée relative au ligand H_2L_1 (composé -A) est observée avec un facteur de rétention R_f = 0,72.

b) Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

L'étude par spectrophotométrie UV-Vis a montré deux bandes d'absorption, la première est localisée à (λ_{max} =220 nm) indiquant la présence du groupement carbonyle, et la second bande est localisée à (λ_{max} =330 nm) indiquant la présence de la fonction imine.

c) Caractérisation par spectroscopie infrarouge I.R

Le spectre IR du ligand H_2L_1 montre les principales bandes caractéristiques de vibration représentées sur la **Figure 11.** La fonction OH apparait entre 3000 et 3500 cm^{-1}. La fonction imine (C=N) caractéristique des bases de Schiff apparait à 1571cm^{-1}, et celle du groupement carbonyle (C=O) à 1715 cm^{-1}.

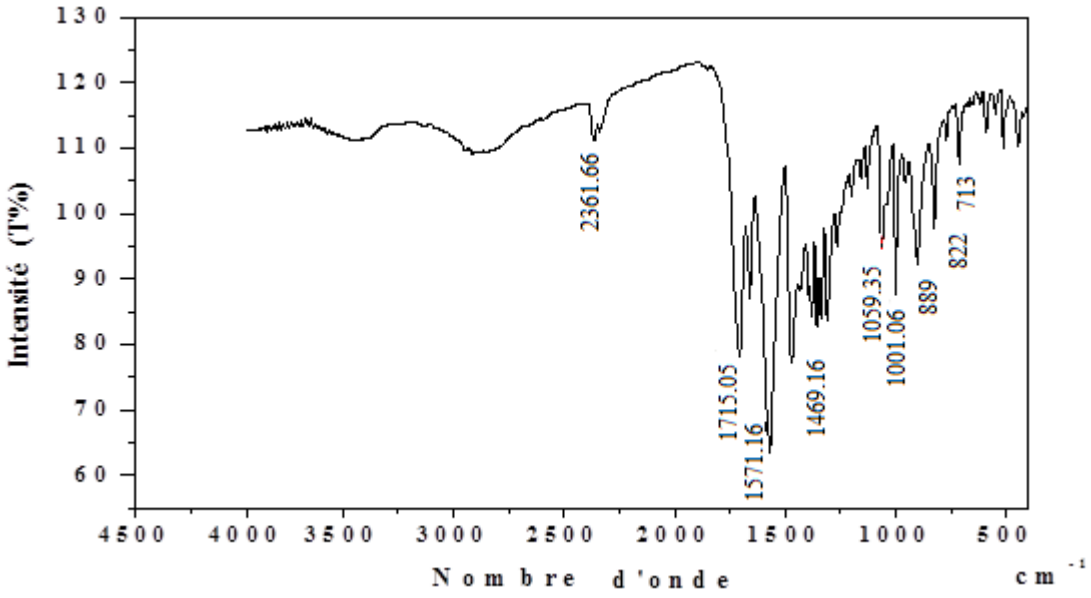


Figure 11: Spectre infrarouge du composé H_2L_1.

d) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire effectuée à l'université de Strasbourg au niveau du service de microanalyse est conforme avec la structure chimique de H_2L_1**. (Tableau 1)**

Tableau 1 : Résultats de la microanalyse du Composé -A-.

Composé -A-			
Pourcentage %	**% N**	**% C**	**% H**
Valeur Expérimentale	**7.67**	**59.44**	**5.34**
Valeur Théorique Attendue	**7.77**	**59.99**	**5.59**

e) Spectroscopie de masse

Cette analyse est réalisée au service spectroscopie de masse -institut de chimie Strasbourg- UMR 7177 CNRS / ULP. Le spectre nous montre un pic d'intensité bien déterminée d'une masse molaire égale à 361,139 g/mole qui réfère notre ligand**. (Figure 12)**

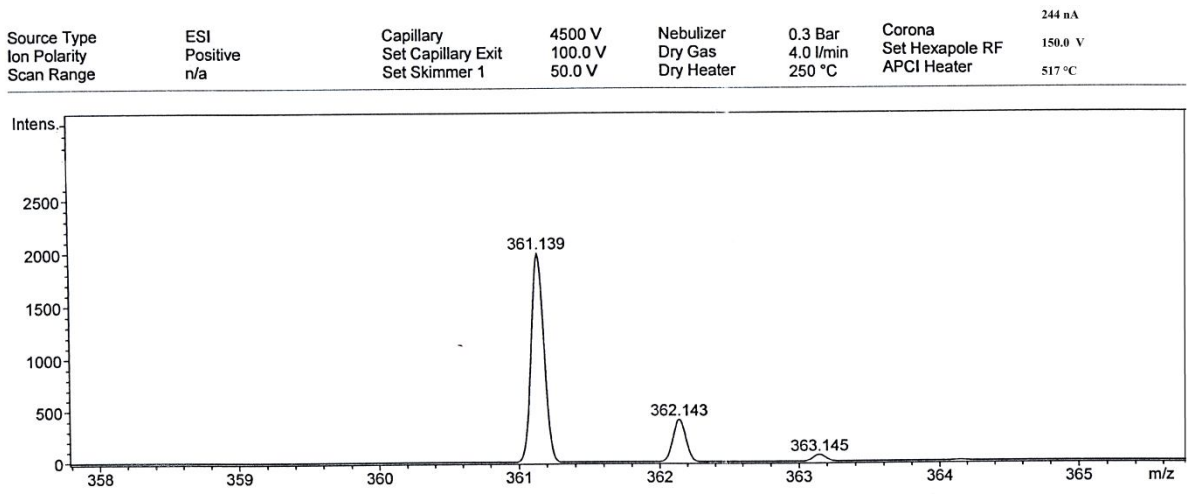
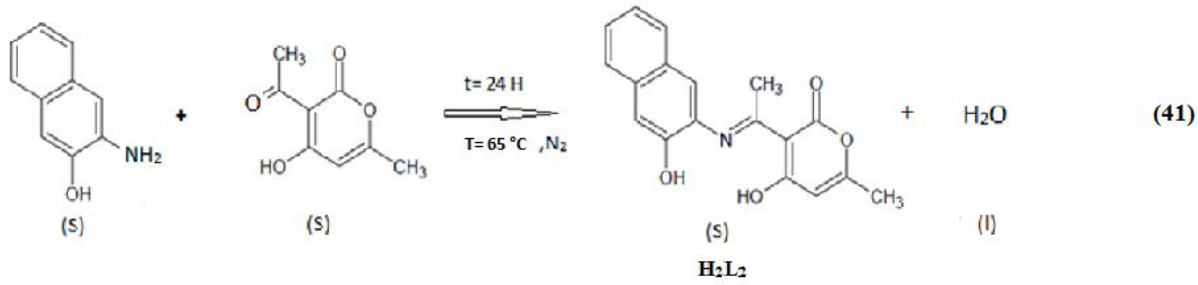


Figure 12 : spectre de masse du ligand H_2L_1.

III.2.2. Synthèse chimique et caractérisation du composé -B-

III.2.2.1. Synthèse du composé -B-

La synthèse de H_2L_2 nommé composé -B- est une réaction de condensation d'une mole de 3-amino-2-naphtol et une mole de dehydroacétic acide :



(41)

On dissout 168.15 mg de DHA (équivalent à 1 mmole) dans 10 ml de méthanol absolu dans un petit bécher en chauffant et sous agitation. On verse la solution dans un ballon de double col de 100 ml de volume. On fixe le ballon au-dessus d'un bain d'huile à T ≈ 65 °C avec un support.

On dissout 159,19 mg (1m mole) de 3-amino-2-naphtol dans 10 ml de méthanol puis on le renverse dans le ballon de synthèse et on laisse le mélange sous reflux d'azote et à température T=65 °C.

Un précipité de couleur vert est observé trois heures après le lancement de cette réaction, ce qui explique la formation d'un nouveau produit. On enlève le montage lorsque la réaction de formation de H_2L_2 est achevée. Le produit obtenu est lavé au méthanol puis séché pour donner un rendement de réaction de 63 %.

Le produit se recristallise à chaud dans le même solvant dont sa température de fusion est T_f = 229 °C, et sa conductivité molaire Λ= 1,76 Ω^{-1} cm^2 mol^{-1} obtenue à (T=20,8 °C, C_{H2L2} =10^{-3} M, Solvant V_{CH3CN} = 5ml)

Le H_2L_2 est caractérisé par différentes méthodes d'analyse physico chimiques suivantes :

III.2.2.2. Caractérisation physico-chimique du composé –B-

a) Chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand H_2L_2 a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant le CH_2CL_2 (v), une tache jaune concentrée relative au ligand H_2L_2 (composé -B-) est observée avec facteur de rétention

R_f = 0,80.

b) Caractérisation par spectroscopie infrarouge I.R

Le spectre du ligand H_2L_2 expose les principales bandes caractéristiques de vibration représentées à la (**Figure 13).** Le spectre IR montre l'apparition de la fonction OH à la fréquence de vibration 3077,53cm^{-1} > 3000 cm^{-1}, la fonction imine (C=N) à 1658,84, et vers 1694,52cm^{-1}caractéristique de la présence de (C=O).

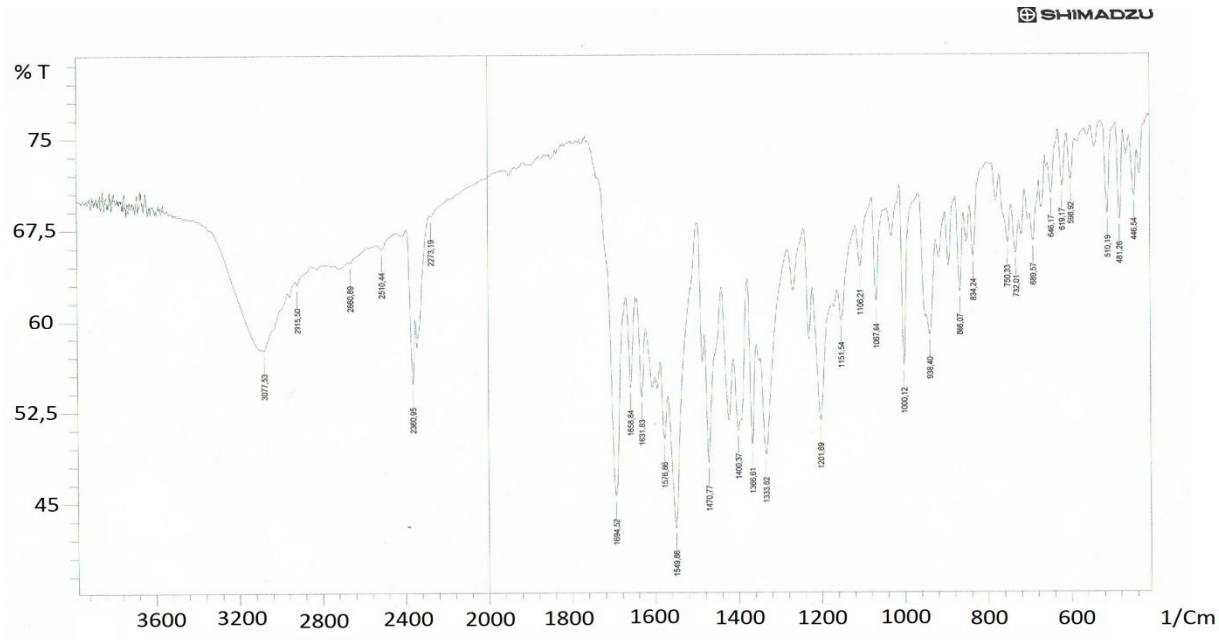


Figure 13: Spectre infrarouge du composé H_2L_2.

.c) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire effectuée à l'université de Strasbourg au niveau du service d'analyse **(Tableau 2).** Nous a permet de donner la structure chimique du composé –B- .

Tableau 2 : Résultats microanalyse du Composé -B-

Composé –B-			
Pourcentage %	**% N**	**% C**	**% H**
Valeur Expérimantale	**4.412**	**69.75**	**5.352**
Valeur Théorique Attendue	**4.528**	**69.894**	**4.888**

L'ensemble de ces résultats concordants confirme la structure proposée ci –dessus.

d) Diffraction des rayons X

La structure cristalline de ce composé a été donnée par l'analyse par diffraction des rayons X effectuée au laboratoire des sciences chimiques de Rennes en France. (**Figure 14)**

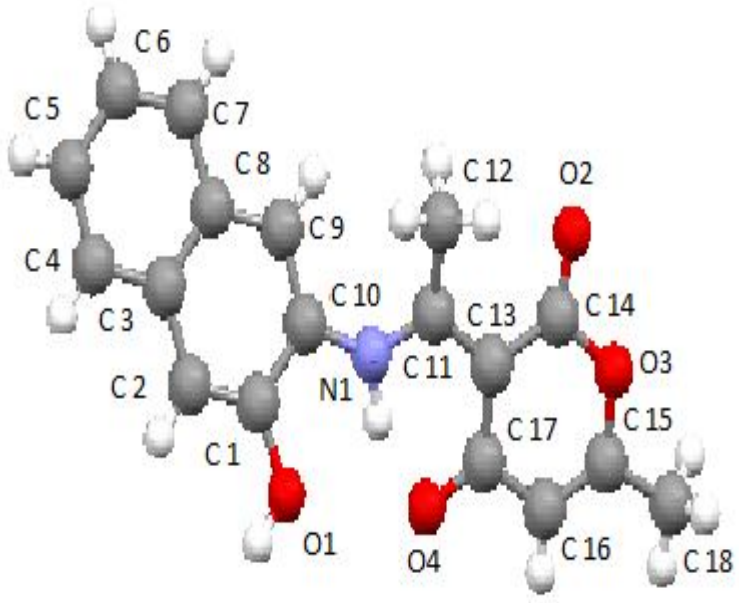


Figure 14 : H_2L_2 (composé -B-)

Le monocristal identifié est original caractérisé par les paramètres cristallographiques suivants **Tableaux 3** et **4**:

Tableau 3: Données cristallographique et affinement pour le ligand H_2L_2.

Molecular formula moiety	C_{18} H_{15} N O_4
Molecular weight	309.31
Temperature (K)	173(2)
Radiation λ	MoK\a (0.71073 Å)
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
a/Å	13.6649(6)
b/Å	7.2010(2)
c/Å	14.5552(5)
α (°)	90.00
β (°)	94.844(2)
γ(°)	90.00
Volume /$Å^3$	1427.13(9)
Z	4
D_{calc} (g.Cm-^{3})	1.440
Cristal size (mm^3)	0.50 * 0.40 * 0.35
Crystal description	prism
Crystal colour	pale yellow
Absorpt ion coefficient (mm-^{1})	0.103
F (000)	648
Reflections collected/unique	8340/3256 [R av Req = 0.0683]
Range/indices (h,k,l)	-16; 17; -9; 8; -14; 18
Teta $_{limit}$	1.50 ; 27.46
No. of observed data , I > 2 sigma(I)	2678
No. of variables	218
No. of restraints	0
Goodness of fit on F^2	1.071
Largest diff. Peak and hole ($eÅ^{-3}$)	0.331 and -0.295
R_1,wR_2 [I ≥ 2 sigma(I)][a]	0.0469, 0.1326
R_1,wR_2 (all data)[a]	0.0589, 0.1475

Tableau4: Longueur des liaisons et angle du ligand H_2L_2.

Longueur des liaisons (Å)		Angle (°)	
C1 O1	1.3540(16)	O1 C1 C2	124.78(12)
C1 C2	1.3692(19)	O1 C1 C10	114.78(12)
C1 C10	1.4308(19)	C2 C1 C10	120.42(12)
C2 C3	1.4168(19)	C1 C2 C3	120.63(12)
C3 C4	1.4185(19)	C2 C3 C4	122.29(13)
C3 C8	1.423(2)	C2 C3 C8	119.02(12)
C4 C5	1.370(2)	C4 C3 C8	118.67(13)
C5 C6	1.404(2)	C5 C4 C3	120.81(14)
C6 C7	1.373(2)	C4 C5 C6	120.43(14)
C7 C8	1.4185(19)	C7 C6 C5	120.48(14)
C8 C9	1.4164(19)	C6 C7 C8	120.44(14)
C9 C10	1.3705(19)	C9 C8 C7	121.47(13)
C10 N1	1.4182(17)	C9 C8 C3	119.36(12)
C11 N1	1.3271(17)	C7 C8 C3	119.14(13)
C11 C13	1.4346(19)	C10 C9 C8	120.76(13)
C11 C12	1.4927(19)	C9 C10 N1	125.87(12)
C13 C17	1.4396(19)	C9 C10 C1	119.77(12)
C13 C14	1.443(2)	N1 C10 C1	114.07(11)
C14 O2	1.2129(18)	N1 C11 C13	117.07(12)
C14 O3	1.3991(17)	N1 C11 C12	119.41(12)
C15 C16	1.334(2)	C13 C11 C12	123.39(12)
C15 O3	1.3631(18)	C11 C13 C17	121.38(12)
C15 C18	1.491(2)	C11 C13 C14	119.31(12)
C16 C17	1.4364(19)	C17 C13 C14	119.27(13)
C17 O4	1.2677(17)	O2 C14 O3	113.98(13)
N1 H1N	0.962(19)	O2 C14 C13	128.46(14)
O1 H1	0.91(2)	O3 C14 C13	117.55(12)
		C16 C15 O3	122.17(13)
		C16 C15 C18	125.34(15)
		O3 C15 C18	112.48(13)
		C15 C16 C17	120.86(14)
		O4 C17 C16	119.02(13)
		O4 C17 C13	123.16(13)
		C16 C17 C13	117.81(13)
		C11 N1 C10	131.60(12)
		C11 N1 H1N	107.9(12)
		C10 N1 H1N	120.3(12)
		C1 O1 H1	113.1(13)
		C15 O3 C14	122.01(12)

Le H_2L_2 est configuré en quatre molécules dans sa maille cristallographique comme le montre bien sa présentation sur le plan (c). (**Figure 15)**

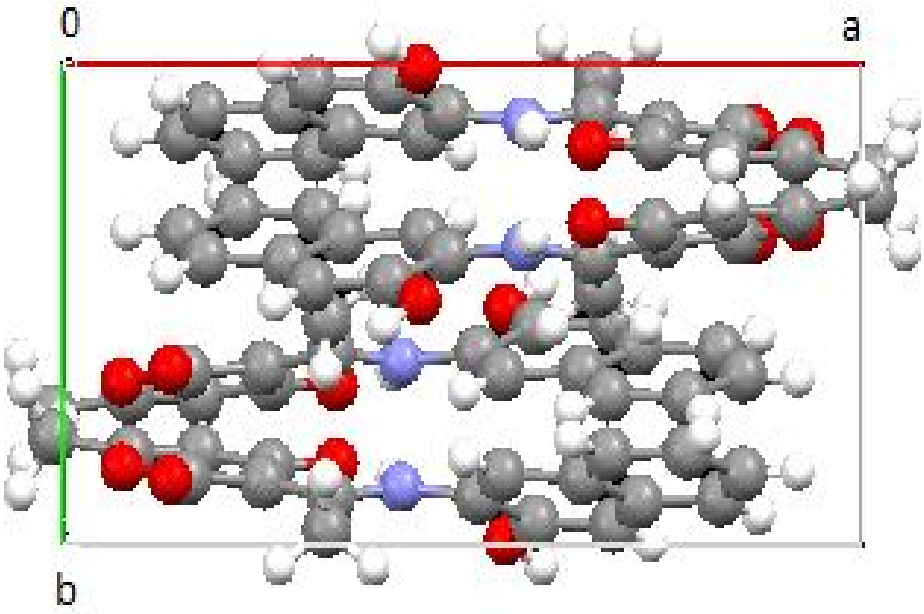


Figure 15: Configuration de H_2L_2 sur le plan (c).

IV.1. Etude du comportement électrochimique de l'acier en absence d'inhibiteur

Des études faites précédemment ont montré que plus la concentration en ions agressifs tels que les ions chlorures augmente plus la vitesse de corrosion ne croit. Pour cela, nous avons suivi l'évolution du potentiel et du courant de pic de dissolution de l'électrode (acier de construction) plongée dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence et en absence de 0.8 M en ions agressifs (chlorures) en fonction du temps d'immersion.

IV.1.1. Etude du comportement électrochimique de l'acier en présence de 0.8 M en NaCl et en fonction du temps d'immersion

Les cyclovoltammogrammes obtenus **(Figure 16)** montrent que le courant de pic de corrosion devient plus intense au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente.

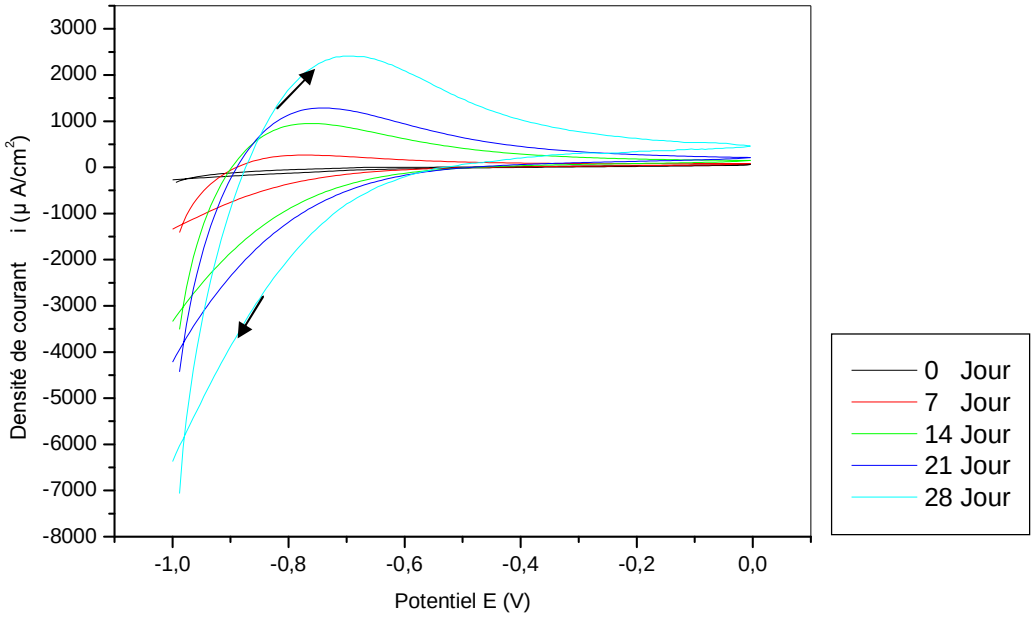


Figure 16 : Courbes de polarisation de l'acier F10 en présence des ions chlorures et en fonction du temps d'immersion.

Le mécanisme de la corrosion en ce milieu basique se déroule selon les réactions suivantes **[2]** :

• En zone anodique :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^- \qquad \textbf{(42)}$$

• En zone cathodique :

$$2H_2O + O_2 + 4e^- \longrightarrow 4\,OH^- \quad \textbf{(43)}$$

Lors de la deuxième étape du processus de corrosion, l'ion métallique (Fe^{2+}) dissout réagit avec les hydroxyles pour former un précipité qui recouvre l'acier suivant la réaction:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 \quad \textbf{(44)}$$

Dans un béton sain, c'est à dire si le pH>11 et en absence totale de chlorures, on note la formation de FeOOH couche protectrice suivant la réaction:

$$Fe(OH)_2 \longrightarrow FeOOH + H^+ + e^- \quad \textbf{(45)}$$

En présence des chlorures, le produit de recouvrement ne devient plus étanche, et l'acier se corrode suivant l'enchaînement des réactions suivantes:

$$FeOOH + 3H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + 2\,H_2O \quad \textbf{(46)}$$

$$Fe^{3+} + 3Cl^- \longrightarrow FeCl_3 \quad \textbf{(47)}$$

$$Fe + 3Cl^- \longrightarrow FeCl_3^- + 2e^- \quad (FeCl_3^- : \text{complexe instable}) \quad \textbf{(48)}$$

$$Fe\,Cl_3^- + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 + 3Cl^- \quad \textbf{(49)}$$

Lorsque la concentration en ions chlorures est inférieure à celle des ions hydroxyles, il y a formation d'hydroxyde ferreux stable par contre, lorsqu'elle est supérieure, l'hydroxyde formé est in stable, il se forme un composé intermédiaire qui est la rouille verte,

[$2Fe(OH)_2$, FeOHCl, $Fe(OH)_2Cl$], qui se transforme en lépidocrocite (oxyde ferrique hydraté (Fe_2O_3, H_2O) contenant du chlore selon la réaction ci –dessous

$$2[\,2Fe(OH)_2,FeOHCl] \longrightarrow [2Fe(OH)_2,FeOHCl,Fe(OH)_2Cl\,] + Fe(OH)_2 + FeOH \quad \textbf{(50)}$$

Hydroxyde II Rouille verte I Hydroxyde I

L'exploitation de ces courbes et les tracés des courbes de Tafel correspondantes nous ont permis de déterminer les différents paramètres électrochimiques (le potentiel de corrosion (E_{corr}), la vitesse de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p) et le taux de corrosion (τ_{corr})). **(Tableau 5)**

Tableau 5 : Caractéristiques électrochimiques relative à l'acier de construction dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence des ions chlorures.

Temps d'immersion (jours)	**E_{corr} (mV)**	**i_{corr} ($\mu A/cm^2$)**	**R_p ($kOhm.cm^2$)**	**τ_{corr} ($\mu m/an$)**
0	-636.4	11,45	18.66	133.8
7	-890.4	127,00	0.24002	1485
14	-904.1	336,60	0.07038	3937
21	-891.4	485,30	0.05485	5676
28	-879.1	710,90	0.03542	8315

D'après le **Tableau 5** nous constatons un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives avec une augmentation de la vitesse et du taux de corrosion, et une diminution de la résistance de polarisation, en fonction du temps d'immersion.

Les tracés de $i_{corr} = f(t_{imm})$ (**Figure 17)** et $R_p = f(t_{imm})$ (**Figure 18)** montrent bien que l'acier est beaucoup plus attaqué par la corrosion lorsque le temps d'immersion augmente.

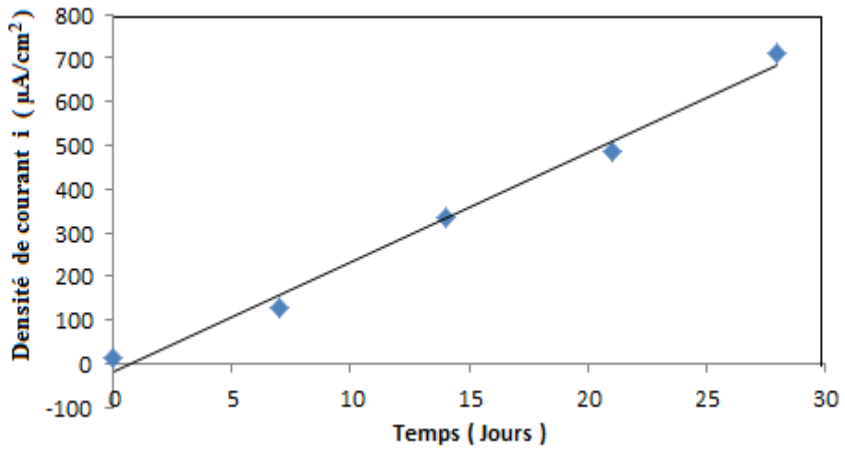


Figure17 : Evolution du courant de corrosion en fonction du temps d'immersion en présence des ions chlorures.

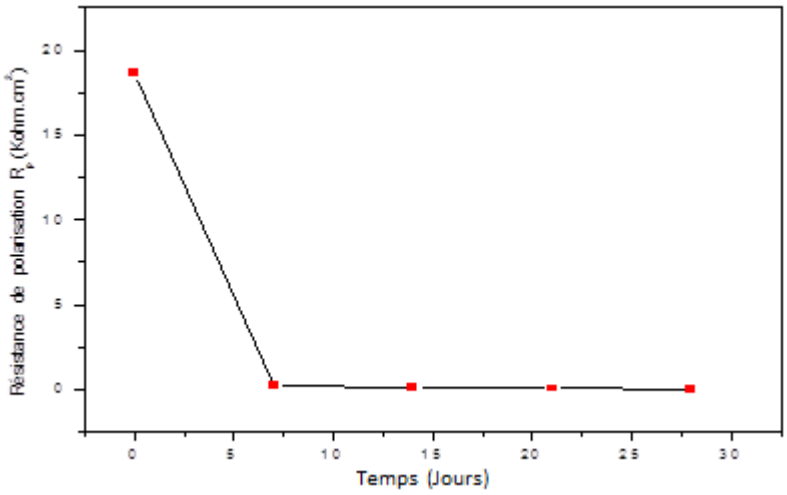


Figure 18 : Evolution de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps d'immersion en présence des ions chlorures.

IV.1.2. Etude du comportement électrochimique de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton seul

Les paramètres électrochimiques obtenus dans ce milieu sont regroupés au **Tableau 6**

Tableau 6 : Caractéristiques électrochimiques relative à l'acier de construction dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en absence des ions chlorures.

Temps d'immersion (jours)	**E_{corr} (mV)**	**i_{corr} ($\mu A/cm^2$)**	**R_p ($kOhm.cm^2$)**	**τ_{corr} ($\mu m/an$)**
0	-471.3	2.0279	12.47	23.71
7	-405.9	1.8861	16.09	22.05
14	-405.7	1.8359	14.07	21.47
21	-424.3	1.8090	15.01	21.15
28	-392.5	1.7764	14.72	20.77

D'après le **Tableau6** et la **Figure 19** nous constatons : un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives avec une diminution de la vitesse et du taux de corrosion et une augmentation de la résistance de polarisation en fonction du temps

d'immersion. Ceci est l'indice d'une passivation de l'acier dans ces conditions. Notons que les courants sont très faibles comparés à ceux trouvés en présence des chlorures.

Le tracé de $i_{corr} = f\ (t_{imm})$ (**Figure 19)** montre bien que l'acier est protégé lorsque le temps d'immersion augmente.

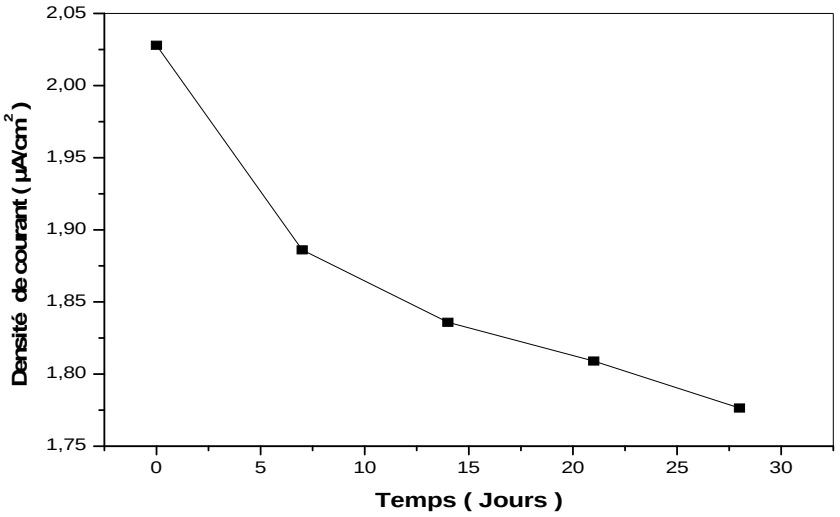


Figure 19 : Evolution du courant de corrosion en fonction du temps d'immersion en absence des ions chlorures.

IV.2. Etude du comportement électrochimique de l'acier en présence d'inhibiteur

IV.2.1. Etude de l'efficacité inhibitrice du composé -A- en absence et en présence des ions agressifs

Après avoir étudié la corrosion de l'acier de construction dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton à pH = 13.5 en présence et absence des ions chlorures, nous avons étudié l'efficacité inhibitrice du composé -A- dans les mêmes conditions.

IV.2. 1 .1. En absence des ions agressifs (t_{imm} = 28 jours)

L'exploitation des courbes de polarisation a permis de tracer les courbes de Tafel **(Figure 20)** et de déterminer les différents paramètres électrochimiques. **(Tableau 7)**

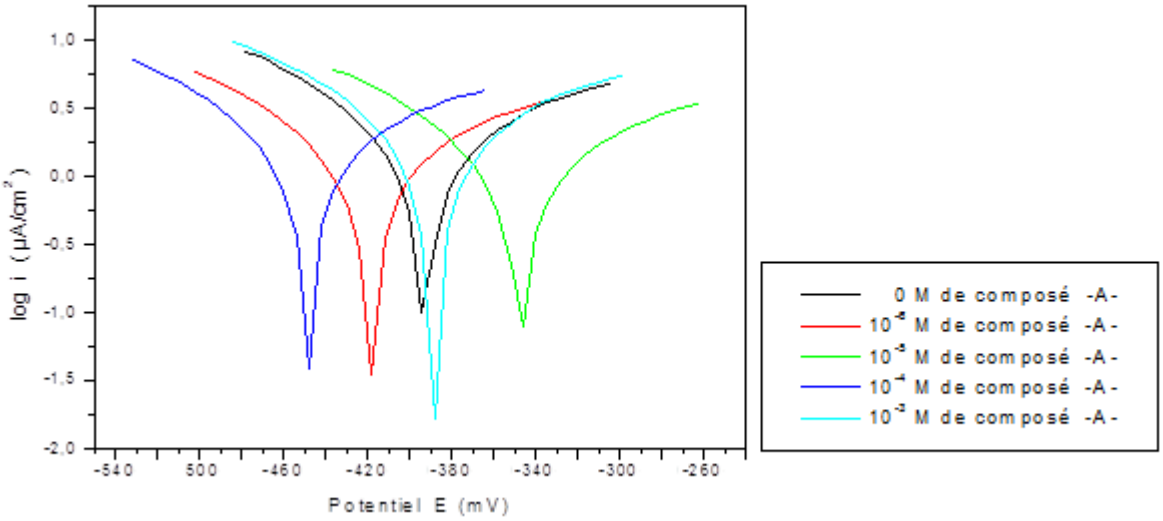


Figure 20: Courbes de Tafel de l'acier F10 en présence de différentes concentrations en composé -A-, à t_{imm} = 28 jours.

Tableau 7 : Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction dans l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations en composé -A-, à t_{imm} = 28 jours.

Concentration du composé-A- (M)	**E_{corr} (mV)**	**i_{corr} (µA/cm²)**	**R_p (KOhm.cm²)**	**τ_{corr} (µm/an)**	**τ_{inhib} (%)**
0	-392.5	1.7764	14.72	20.77	-
10^{-6}	**-418.5**	**1.2766**	**19.17**	**14.93**	**28.13**
10^{-5}	-347.2	1.3362	20.22	15.62	24.78
10^{-4}	-448.4	1.5747	15.94	18.41	11.35
10^{-3}	-387.7	1.7089	13.37	19.98	3.8

Nous remarquons un déplacement du potentiel de corrosion vers une valeur plus positive, avec une diminution de la vitesse et du taux de corrosion si la concentration est faible de l'ordre de **10^{-5} M**. Le plus grand taux d'inhibition est trouvé pour **10^{-6} M** et il est évalué à (τ_{inhib} =28 %).

Le mode d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur (taux d'inhibition) est déterminé selon la relation suivante :

$$\tau_{inh} = (i_0 - i) / i_0 \qquad (51)$$

Avec:

i_0 : courant de corrosion en absence d'inhibiteur

i : courant de corrosion en présence d'inhibiteur

Les tracés des courbes représentants le taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier montre que l'inhibition est croissante en fonction du temps d'immersion (**Figure 21)**.

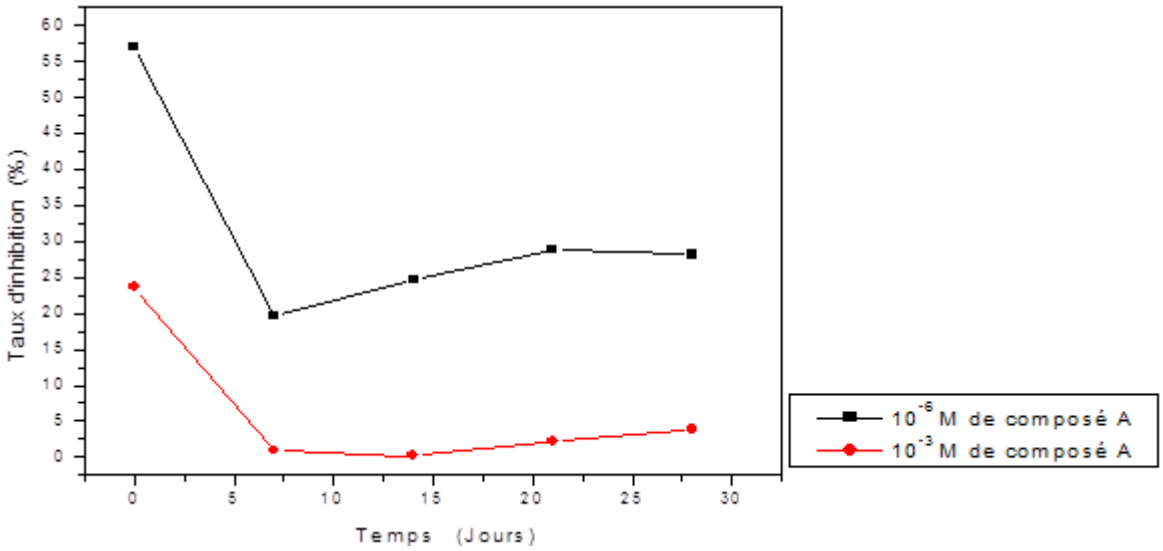


Figure 21 : Evolution du taux d'inhibition pour différentes concentrations en composé-A- en fonction du temps d'immersion.

IV.2. 1 .2. En présence des ions chlorures (t_{imm} = 28 jours)

L'analyse des courbes de polarisation obtenues **(Figure 22)** pour l'acier F10 immergé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8 M en ions chlorures et en présence de différentes concentrations en composé -A- montre que l'addition de ce dernier fait diminuer l'intensité du courant de corrosion (**Tableau 8**).

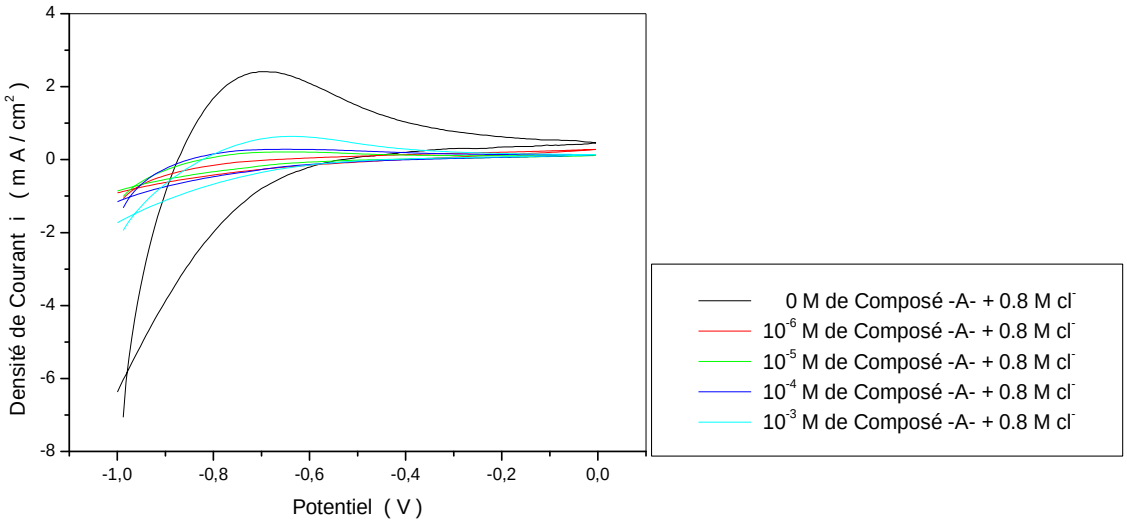


Figure 22: Courbes de polarisation de l'acier F10 en présence de 0.8 M en ions chlorures et de différentes concentrations en composé -A-.

Tableau 8 : Caractéristiques électrochimiques relative à l'acier de construction dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence des ions chlorures et à différentes concentrations en composé -A- à t_{imm}= 28 jours.

Concentration de composé -A- (M)+ 0.8M Cl^-	**E_{corr} (mV)**	**i_{corr} ($\mu A/cm^2$)**	**R_p ($KOhm.cm^2$)**	**τ_{corr} ($\mu m/an$)**	**τ_{inhib} (%)**
0	-879.1	710,90	0.03542	8315	-
10^{-6}	**-687.5**	**15.2048**	**1.36**	**177.8**	**97.86**
10^{-5}	-837.7	73.1441	0.3857	855.5	89.71
10^{-4}	-862.9	86.6198	0.2917	1013	87.82
10^{-3}	-838.2	168.0801	0.1528	1965	76.36

L'exploitation de ces cyclovoltamogrammes a permis le tracé des courbes de Tafel **(Figure 23)** qui montre un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins

négatives et une diminution des courants de dissolution. Pour C_{inhib} = **10^{-6}M** l'inhibition est maximale **(τ_{inhib} = 97.86 %)**.

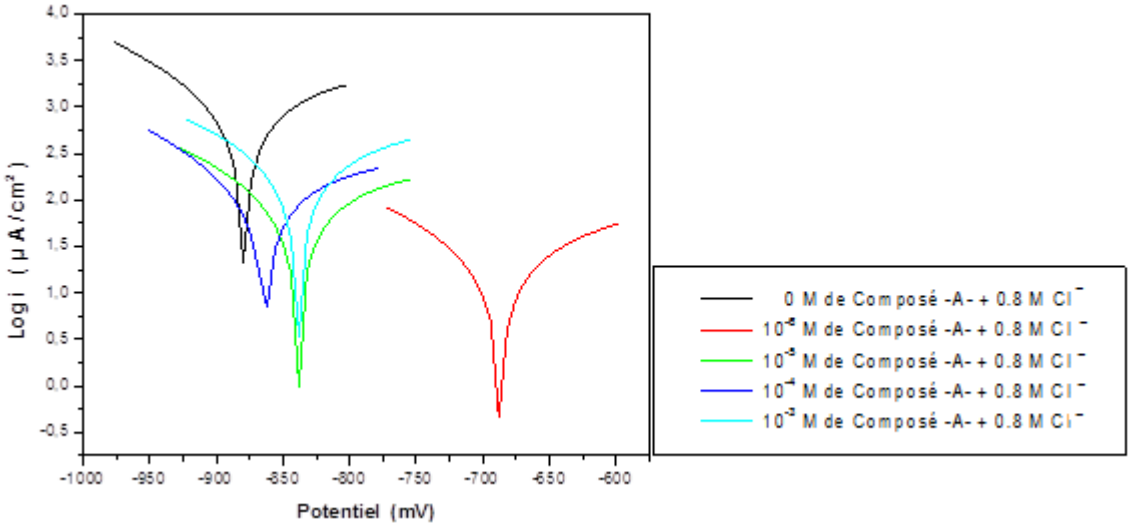

Log i (µA/cm²)
Potentiel (mV)
0 M de Composé -A- + 0.8 M Cl⁻
10⁻⁶ M de Composé -A- + 0.8 M Cl⁻
10⁻⁵ M de Composé -A- + 0.8 M Cl⁻
10⁻⁴ M de Composé -A- + 0.8 M Cl⁻
10⁻³ M de Composé -A- + 0.8 M Cl⁻

Figure 23 : Courbes de Tafel de l'acier F10 en présence de 0.8 M en ions chlorures et de différentes concentrations en composé -A-.

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations en composé -A- **(Tableau 9)** montre que l'addition du composé -A- fait diminuer la dissolution de cet acier dans ce milieu.

Tableau 9: Evolution de la densité du courant de corrosion i (µA/Cm^2) en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations du composé -A- en présence de 0.8 M de Cl^-.

	i (µA/Cm^2)				
Concentration de composé -A- (M) + 0.8 M Cl-	**0 (Jours)**	**7 (Jours)**	**14 (Jours)**	**21 (Jours)**	**28 (Jours)**
0	11,4477	127,0	336,6	485,3	710,9
10^{-6}	**7.4795**	**29,9969**	**20,6508**	**17,1459**	**15,2048**
10^{-5}	9,2670	30,0338	47,1436	70,2998	73,1441
10^{-4}	8.4447	55,10	68,3886	80,1767	86,6198
10^{-3}	1,4289	40,3676	117,8138	224,7	168,0801

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations en composé -A- (**Figure 24),** montre que la vitesse de corrosion de l'acier est toujours inférieure à celle de l'acier plongé dans une solution contenant seulement des ions chlorures.

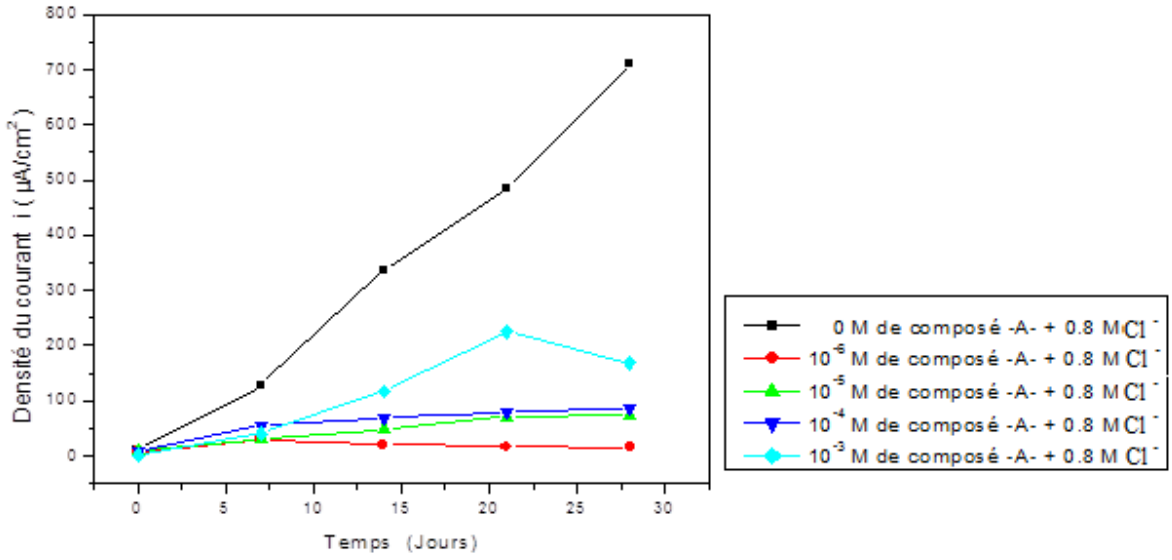

Densité du courant i (µA/cm²)
Temps (Jours)
0 M de composé -A- + 0.8 M Cl⁻
10⁻⁶ M de composé -A- + 0.8 M Cl⁻
10⁻⁵ M de composé -A- + 0.8 M Cl⁻
10⁻⁴ M de composé -A- + 0.8 M Cl⁻
10⁻³ M de composé -A- + 0.8 M Cl⁻

Figure 24 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion, en présence de 0.8 M en ions chlorures et de différentes concentrations en Composé -A-.

L'évolution du taux d'inhibition en fonction de la concentration en composé -A- et en présence de 0.8 M en ions chlorures confirme l'action inhibitrice très importante de ce composé.

Les courbes représentant les taux d'inhibition du composé -A- en présence de 0.8 M en ions chlorures en fonction du temps d'immersion montrent que l'ajout immédiat de ce dernier provoque une inhibition progressive en fonction du temps.

L'ensemble des résultats obtenus, confirme l'action protectrice du composé H_2L_1 vis-à-vis de la corrosion de l'acier de construction F10 dans le milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton que ce soit en absence ou en présence des ions nocifs Cl^-.Les taux d'inhibition sont très supérieurs en présence des chlorures. Le composé -A- agit probablement par interaction avec la surface métallique par le biais des paires d'électrons libres des hétéroatomes N et O.

Cette Action est très marquée pour des temps d'immersion élevés et pour des concentrations très faibles **(Figure 25)**. D'où l'importance pratique de cette base de Schiff.

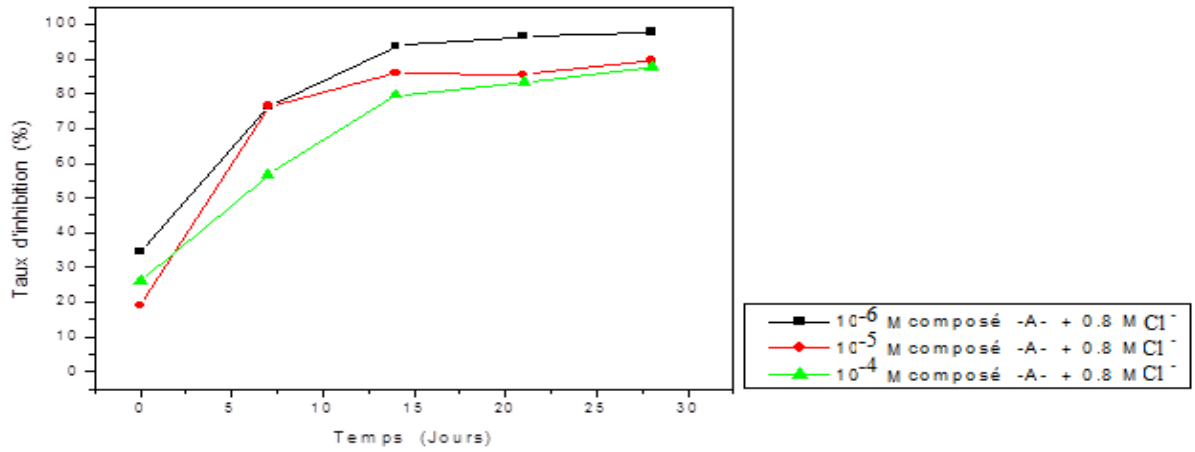


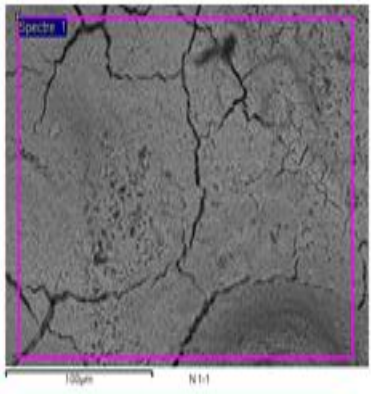
Figure 25 : Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion, en présence de 0.8 M en ions chlorures et de différentes concentrations en composé-A-.

Les résultats électrochimiques sont confirmés par des études de morphologie de surface effectuées par microscopie à balayage électronique MEB

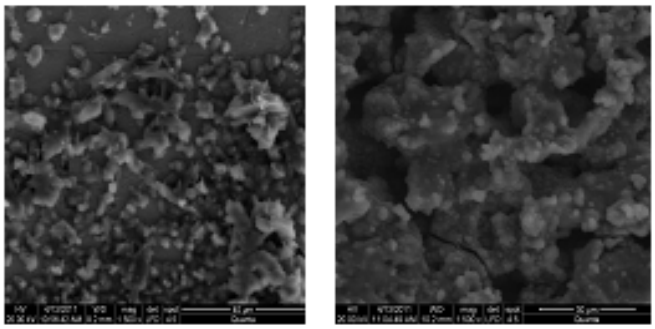
IV.2.1.3. Caractérisation des produits par le MEB

Les résultats électrochimiques sont confirmés par des études de morphologie de surface effectuées par microscopie à balayage électronique MEB.

L'analyse de surface effectuée de deux échantillons immergés pendant 8 mois dans des solutions contenant 0.8M Cl^- en présence et en absence de 10^{-6} M en composé -A- montre que les produits déposés sur la surface de l'acier étudié sont différents .



En absence d'inhibiteur



en présence d'inhibiteur –A-10^{-6} M

IV.2. 2. Etude de l'efficacité inhibitrice du composé -B- en absence et en présence des ions agressifs

Afin de comparer l'efficacité inhibitrice du composé -A- en absence et en présence des ions chlorures à celle du composé -B-, l'étude du pouvoir inhibiteur de ce dernier est réalisée dans les mêmes conditions.

IV.2. 2 .1. En absence des ions agressifs (t_{imm} = 28 jours)

L'exploitation des courbes de polarisation obtenues ont permis de déterminer les différents paramètres électrochimiques **(Tableau10).**

Tableau 10: Caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier de construction dans l'eau interstitielle du béton en présence de différentes concentrations en composé -B- à t_{imm} = 28 jours et en absence de chlorures.

Concentration de composé -B- (M)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (µA/cm^2)	R_p (KOhm.cm^2)	τ_{corr} (µm/an)	τ_{inhib} (%)
0	-392.5	1.7764	14.72	20.77	-
10^{-6}	-496.7	1.4623	17.00	17.10	17.68
10^{-5}	-489.6	1.4455	16.13	16.90	**18.62**
10^{-4}	-489.9	1.6189	15.35	18.93	8.86
10^{-3}	-466.7	1.6681	16.39	19.51	6.09

Nous remarquons un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, avec une diminution de la vitesse et du taux de corrosion surtout pour des faibles concentrations .L'attaque dans ces conditions est très faible et les taux d'inhibition sont peu significatifs.

Les tracés des courbes représentants le taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier montrent que la meilleure inhibition est obtenue pour une concentration de composé (10^{-5} et 10^{-6}) M ($\tau_{inhib} \approx 18$ %). On remarque que celle-ci est croissante en fonction du temps d'immersion (**Figure 26)**.

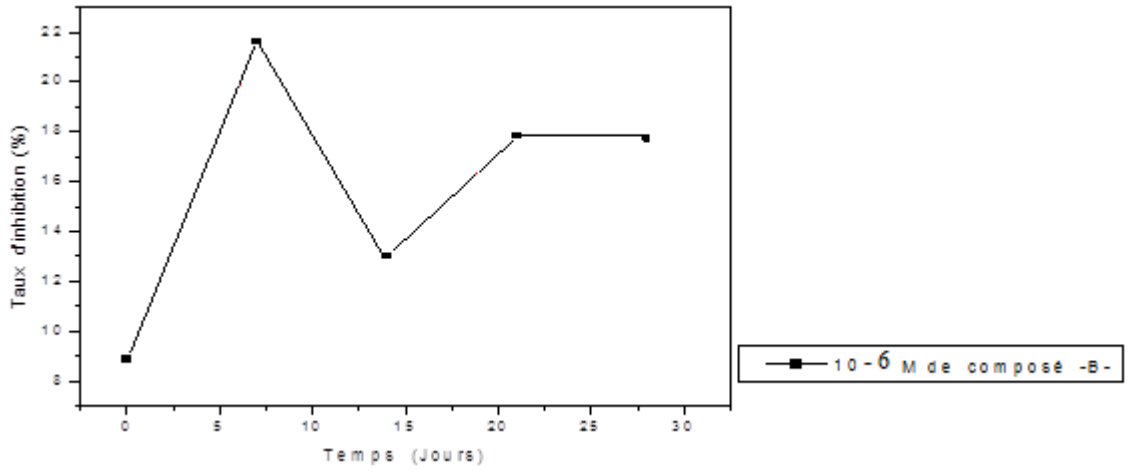


Figure 26 : Evolution du taux d'inhibition pour C =10^{-6} M en composé -B- en fonction du temps d'immersion.

IV.2. 2 .2. En présence des ions chlorures (t_{imm} = 28 jours)

L'analyse des courbes de polarisation obtenues **(Figure 27)** pour l'acier F10 immergé dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8 M en ions chlorures et en présence de différentes concentrations en composé -B- montre que l'addition de ce dernier fait diminuer l'intensité du courant de corrosion.

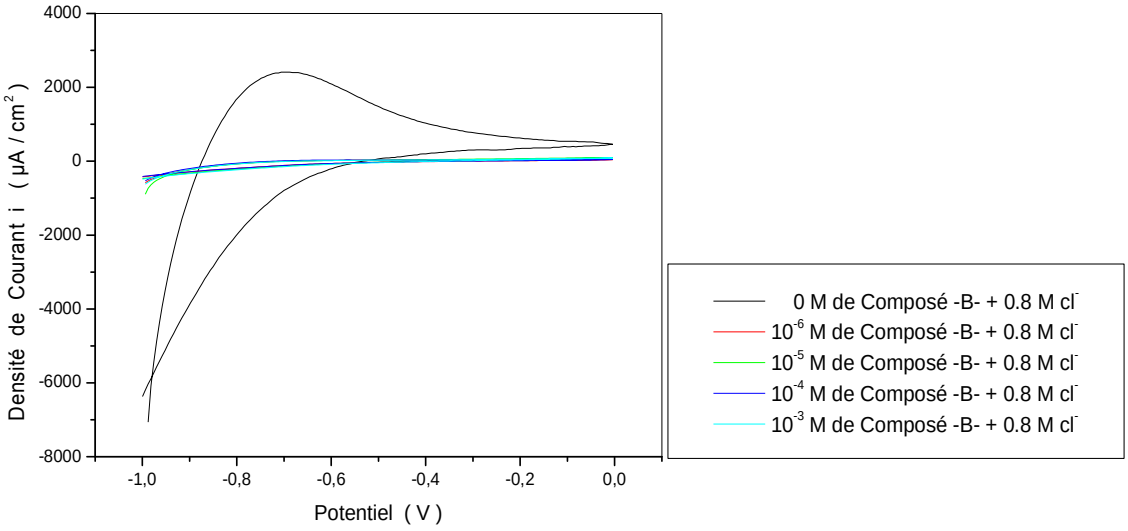

Densité de Courant i (µA / cm^2)
Potentiel (V)
0 M de Composé -B- + 0.8 M cl$^-$
10^{-6} M de Composé -B- + 0.8 M cl$^-$
10^{-5} M de Composé -B- + 0.8 M cl$^-$
10^{-4} M de Composé -B- + 0.8 M cl$^-$
10^{-3} M de Composé -B- + 0.8 M cl$^-$

Figure 27 : Courbes de polarisation de l'acier F10 en présence de 0.8 M en ions chlorures et de différentes concentrations en composé -B-.

L'exploitation de ces courbes a permis le tracé des courbes de Tafel **(Figure 28)** qui montrent un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins négatives.et une nette diminution des courants de dissolution. Les paramètres électrochimiques correspondants sont regroupés au **Tableau 11**.

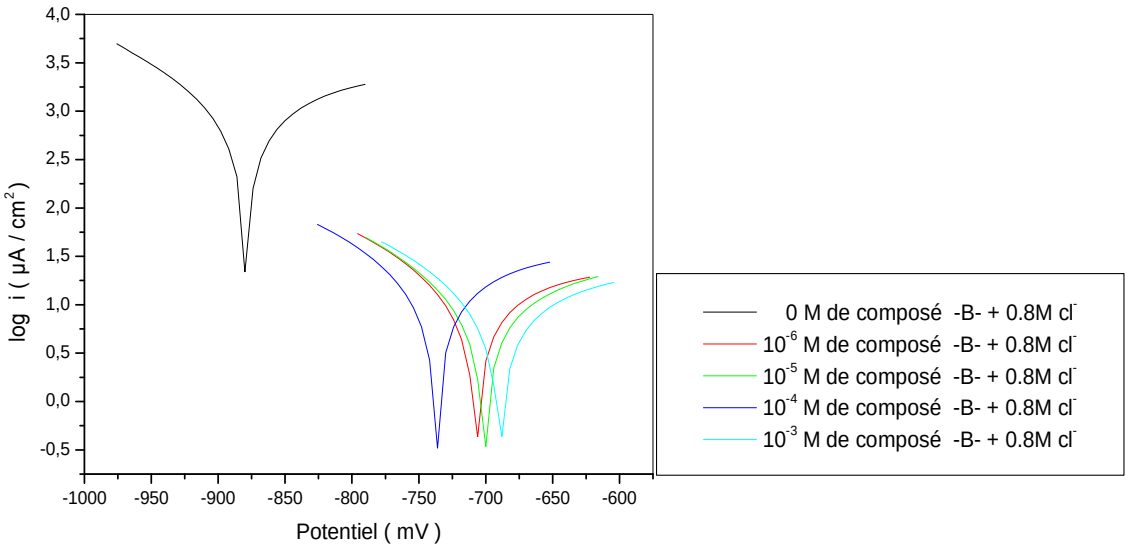

log i (µA / cm^2)
Potentiel (mV)
0 M de composé -B- + 0.8M cl$^-$
10^{-6} M de composé -B- + 0.8M cl$^-$
10^{-5} M de composé -B- + 0.8M cl$^-$
10^{-4} M de composé -B- + 0.8M cl$^-$
10^{-3} M de composé -B- + 0.8M cl$^-$

Figure 28 : Courbes de Tafel de l'acier F10 en présence de 0.8 M en ions chlorures et de différentes concentrations en composé -B-.

Tableau 11 : Caractéristiques électrochimiques relative à l'acier de construction dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence des ions chlorures et à différentes concentrations en composé -B- à t_{imm}= 28 jours.

Concentration de composé -B- (M) + 0.8M Cl-	**E_{corr} (mV)**	**i_{corr} ($\mu A/cm^2$)**	**R_p ($KOhm.cm^2$)**	**τ_{corr} ($\mu m/an$)**	**τ_{inhib} (%)**
0	-879.1	710,90	0.03542	8315	/
10^{-6}	-706.0	8.9081	3.19	104.1	**98.74**
10^{-5}	-699.8	8.5287	3.31	99.75	98.8
10^{-4}	-735.8	12.9912	2.28	151.9	98.17
10^{-3}	-688.0	8.0664	3.73	94.34	98.86

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en présence de différentes concentrations en composé -B- **(Tableau 12)** montre que l'addition du composé -B- fait diminuer la vitesse de corrosion.

Tableau 12: Evolution de la densité du courant de corrosion i ($\mu A/Cm^2$) en fonction du temps d'immersion à différentes concentration de composé -B- en présence de 0.8 M de Cl^-.

	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)				
Concentration de composé -B- (M) + 0.8M Cl-	**0 (Jours)**	**7 (Jours)**	**14 (Jours)**	**21 (Jours)**	**28 (Jours)**
0	11,4477	127,0	336,6	485,3	710,9
10^{-6}	1.51	12.7412	14.3971	10.3924	8.9081
10^{-5}	1.7684	25.4543	12.8631	11.5692	8.5287
10^{-4}	1.4176	74.5812	16.0082	15.9326	12.99
10^{-3}	3.2398	27.4166	13.0489	12.7051	8.0664

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations en composé -B- (**Figure 29),** montre que la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans une solution contenant différentes concentrations en composé -B- est toujours inférieure à celle de l'acier plongé dans une solution contenant seulement des ions chlorures.

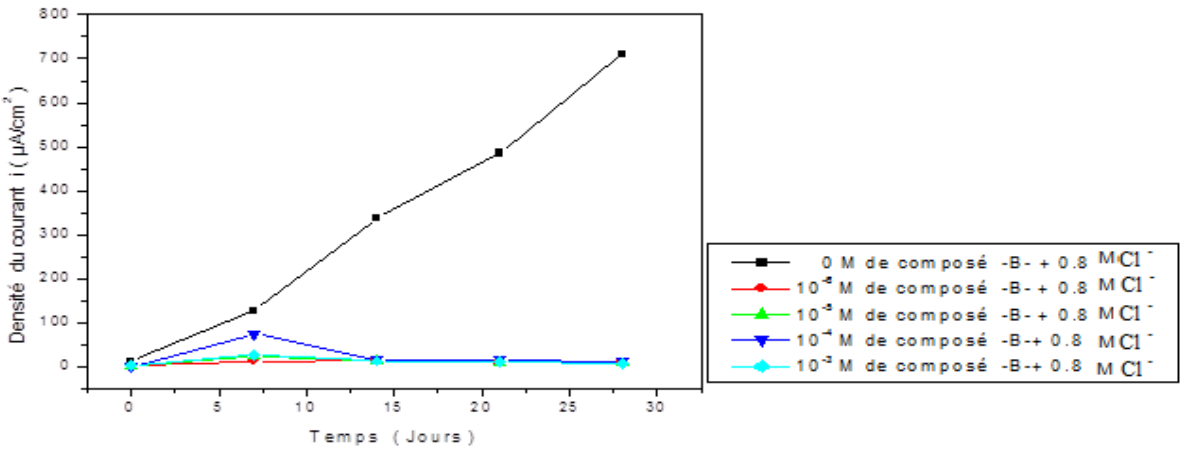

Densité du courant i (µA/cm²)
Temps (Jours)
0 M de composé -B- + 0.8 M Cl⁻
10⁻⁶ M de composé -B- + 0.8 M Cl⁻
10⁻⁵ M de composé -B- + 0.8 M Cl⁻
10⁻⁴ M de composé -B-+ 0.8 M Cl⁻
10⁻³ M de composé -B-+ 0.8 M Cl⁻

Figure 29 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion, en présence de 0.8 M en ions chlorures et de différentes concentrations en Composé -B-.

L'évolution du taux d'inhibition en fonction de la concentration en composé -B- et en présence de 0.8 M en ions chlorures confirme l'action inhibitrice de ce composé (**Figure 30)**. Les courbes représentant les taux d'inhibition du composé -B- en présence de 0.8 M en ions chlorures en fonction du temps d'immersion montrent que l'ajout immédiat de ce dernier provoque une inhibition importante **(≥70%)** qui croit en fonction du temps au fur et à mesure que la concentration décroit.

La protection efficace de cet inhibiteur est due à la densité électronique des électrons non appariés de l'azote et de l'oxygène renforcée par les électrons du groupement naphtol.

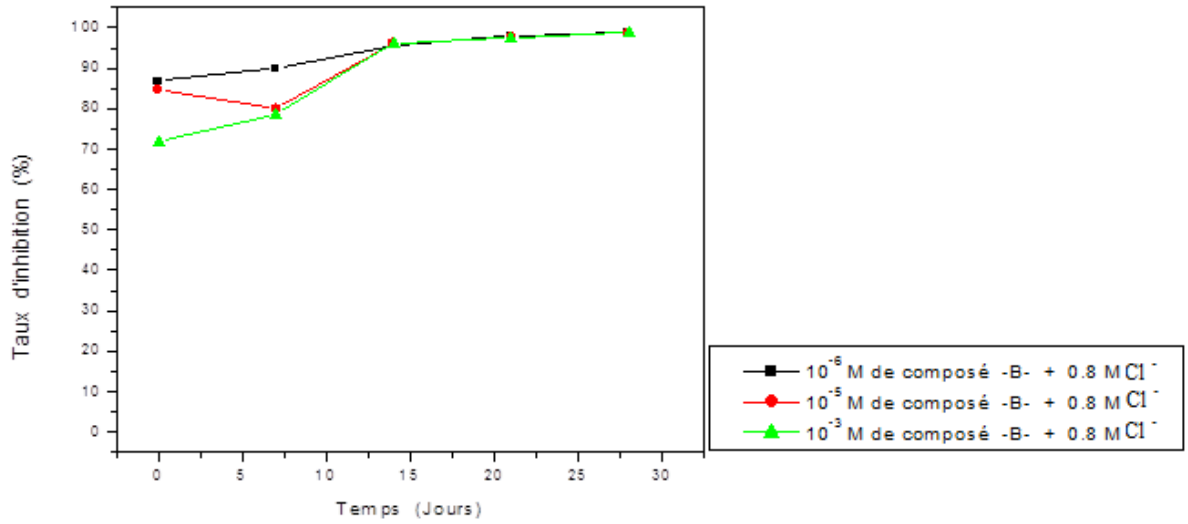


Figure 30 : Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion, en présence de 0.8 M en ions chlorures et de différentes concentrations en composé -B-.

IV.3. Comparaison de l'action protectrice des deux composés :

L'examen du **Tableau 13** donnant le taux d'inhibition en fonction de la concentration des composés (-A- et -B-) en absence et en présence des ions agressifs après 28 jours d'immersion, permet de voir que les deux composés organiques inhibent mieux en présence des ions chlorures qu'en leur absence.

On constate que les deux composés (-A- et -B-) présentent à peu près le même taux d'inhibition en absence des ions chlorures, et que le composé -B- a un taux d'inhibition plus élevé que le composé -A- en présence des ions chlorures. Ceci peut être expliqué par l'interaction plus élevée du composé -B- avec le métal dissous .probablement que le groupement naphtol augmente la densité électronique sur la fonction amine plus que l'acide hydro acétique.

Les meilleurs taux d'inhibition (≈98 %) sont obtenus en présence de 10^{-6} M de composés (-A- et -B-) et 0.8 M en ions chlorures. Ces résultats sont très promoteurs.

Tableau 13 : Evolution du taux d'inhibition en fonction de différentes concentrations en composés (-A- et -B-) en présence et en absence des ions agressifs à t_{imm} =28 jours.

	τ_{inhib} (%)			
Concentration (M)	**Composé -A-**	**Composé -B-**	**Composé -A- + 0.8 M Cl^-**	**Composé -B- + 0.8 M Cl^-**
10^{-3}	3.8	6.09	76.36	98.86
10^{-4}	11.35	8.86	87.82	98.17
10^{-5}	24.78	18.62	89.71	98.8
10^{-6}	**28.13**	**17.68**	**97.86**	**98.74**

IV.4. Effet de la température

La température est l'un des facteurs susceptible de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné.

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur de ces deux composés (-A- et -B-), nous avons effectué une étude dans un domaine de température de 30°C à 60°C.

IV.4.1. Effet de la température sur l'acier immergé dans une solution simulant le milieu interstitiel du béton

Apres 28 jours d'immersion de l'acier dans le milieu d'étude, Les courbes obtenues pour différentes températures sont présentées (**Figure 31)** et les paramètres de corrosion au **Tableau 14**. Il ressort que :

- L'augmentation de la température provoque un accroissement de i_{corr} dans le milieu sans addition du composés (-A- et -B-).
- Dans la gamme de température 30°C à 60°C après t_{imm}= 28 jours, on observe une variation de potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives.

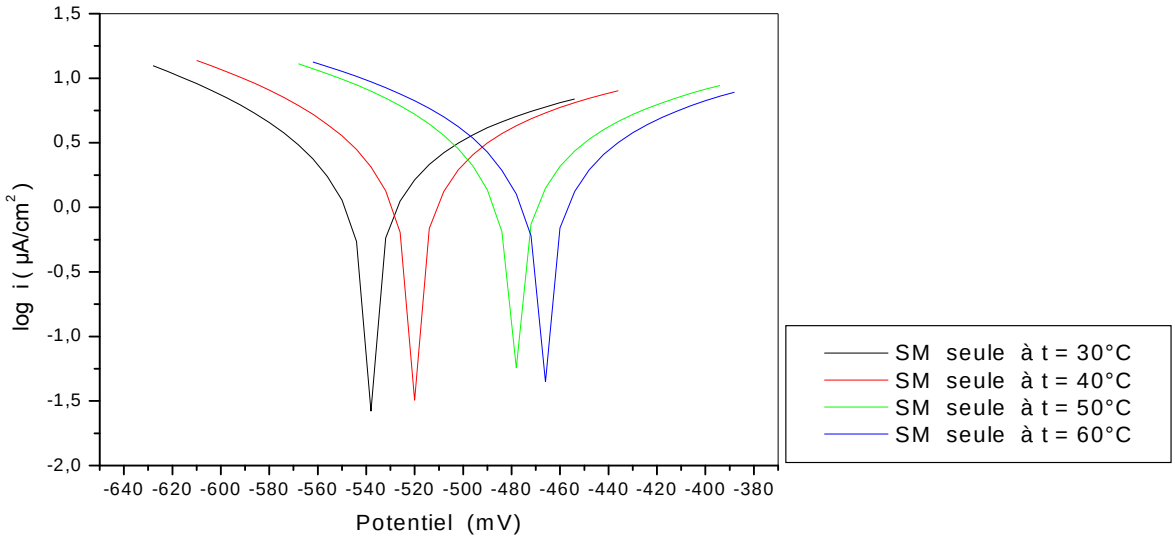


Figure 31 : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton à t_{imm}= 28 jours.

Tableau 14: Influence de la température sur les paramètres électrochimique de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton à t_{imm}= 28 jours.

Température (°C)	**E_{corr} (mV/ECS)**	**i_{corr} (µA/cm²)**
30	-538.2	2.3370
40	-520.2	2.8443
50	-478.5	3.0302
60	-466.4	3.1406

D'après ces résultats, nous concluons que la cinétique de dissolution est augmentée par contre l'initiation de l'attaque électrochimique est retardée au fur et à mesure que T croit. Ce qui est en bon accord avec la théorie.

IV.4.2. Effet de la température sur l'acier immergé dans une solution simulant le milieu interstitiel du béton + 10^{-6} M de composé -A-

Les résultats déduits de la (**Figure 32-33)** et le **Tableau 15** et **16** obtenus pour l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton + 10^{-6} M respectivement de composé -A- et -B- à t_{imm}= 28 jours, explicitent la protection de cet acier avec ces inhibiteurs.

Les vitesses de corrosion sont plus basses qu'en absences d'inhibiteurs. L'efficacité croit avec la température. Mais elle reste très inferieure pour -B- par rapport à celle de -A- ;

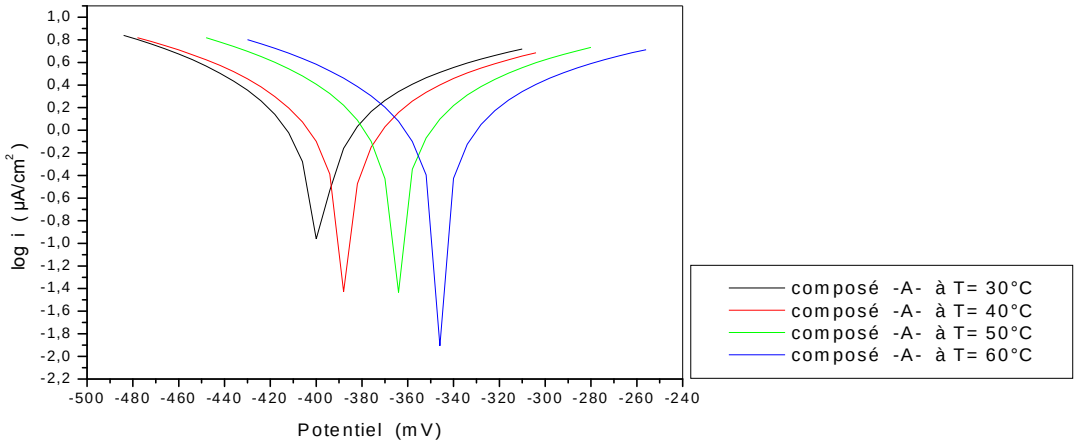


Figure 32 : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton + 10^{-6} M de composé -A- à t_{imm}= 28 jours.

Tableau 15 : Influence de la température sur les paramètres électrochimique de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton + 10^{-6} M de composé -A- à t_{imm}= 28 jours.

Température (°C)	**E_{corr} (mV/ECS)**	**i_{corr} (µA/cm²)**	**τ inhibition (%)**
30	-398.4	1.7056	27
40	-387.6	1.5723	44.72
50	-364.7	1.6596	45.23
60	-346.0	1.5662	50.13

IV.4.3. Effet de la température sur l'acier immergé dans une solution simulant le milieu interstitiel du béton + 10^{-6} M de composé -B-

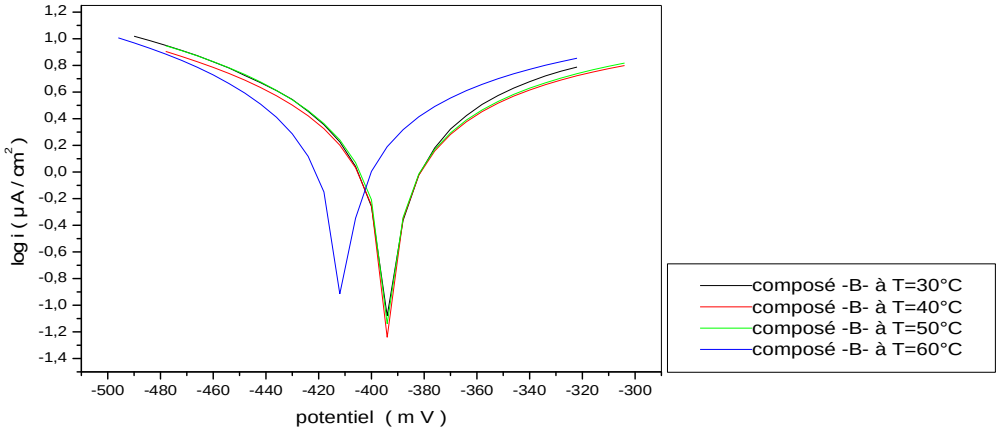


Figure 33 : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton + 10^{-6} M de composé -B- à t_{imm}= 28 jours.

Tableau 16 : Influence de la température sur les paramètres électrochimique de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton + 10^{-6} M de composé -B- à t_{imm}= 28 jours.

Température (°C)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (µA/cm^2)	$\tau_{inhibition}$ (%)
30	-393.8	1.7636	24.54
40	-393.8	2.0248	28.81
50	-393.3	2.2049	27.24

La dissolution est plus forte et s'effectue bien avant si la température croit .l'inhibiteur perd ses propriétés protectrices.

IV.4.4. Effet de la température sur l'acier immergé dans une solution simulant le milieu interstitiel du béton + 0.8 M cl- et en présence des composés -A- et -B-

L'ajout des chlorures provoque une dissolution de l'acier activée par l'augmentation de la température **(Figure 34** et **Tableau 17)**; En présence des inhibiteurs -A- et -B- les courants sont plus faibles qu'en leur absence et on note un anoblissement des potentiels (**Figures 35- 36**).

Ceci explicite le pouvoir protecteur de ces composés qui est faible à températures élevées. Probablement que l'action dépassivante des chlorures l'emporte sur le pouvoir protecteur de ces composés. Il y a un effet synergique.

Tableau 17 : Influence de la température sur les paramètres électrochimique de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton + 0.8 M Cl^- + 10^{-6} M **(**-A- ou -B-) à t_{imm}= 28 jours.

	SM + Cl^-		**-A- + SM + Cl^-**			**-B- + SM + Cl^-**		
T (°C)	**E_{corr} (mV/ECS)**	**i_{corr} (mA/cm^2)**	**E_{corr} (mV/ECS)**	**i_{corr} (mA/cm^2)**	**τ_{inhi} (%)**	**E_{corr} (mV/ECS)**	**i_{corr} (mA/cm^2)**	**τ_{inhi} (%)**
30	-856.1	1.2748	-813.7	0.9840	**22.81**	-819.3	1.20	**5.9**
40	-868.2	1.4430	-844.7	1.3460	**6.72**	-862.7	1.6209	/
50	-873.6	1.7283	-868.1	1.4852	**14.07**	-868.3	1.93	/
60	-867.4	1.8340	-856.8	1.7166	**6.4**	-879.9	2.2179	/

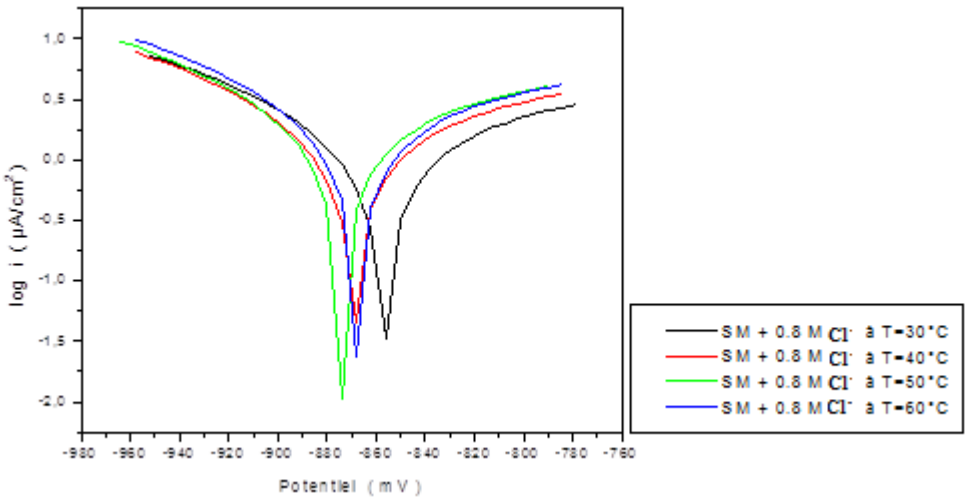


Figure 34 : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton + 0.8 M Cl^- à t_{imm}= 28 jours.

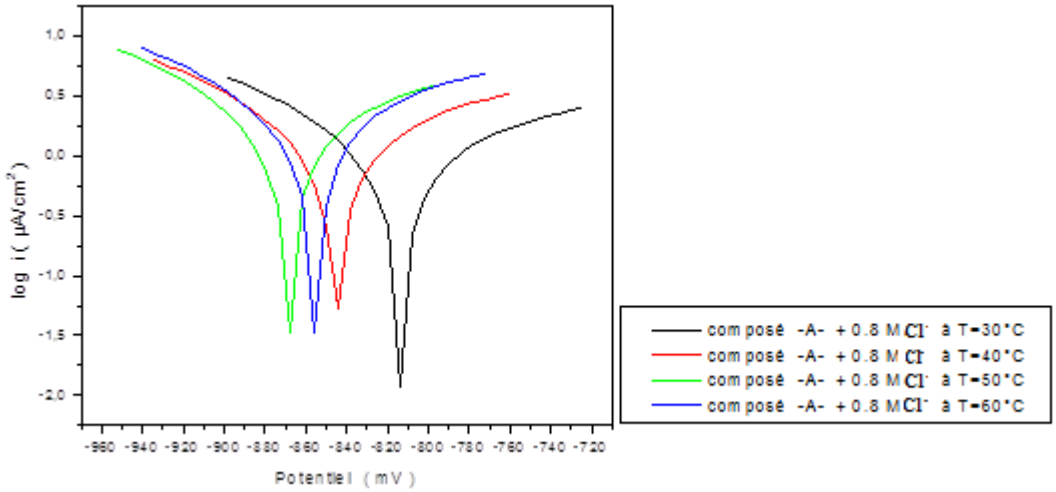


Figure 35 : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton + 10^{-6} M de composé -A- + 0.8 M Cl^- à t_{imm}= 28 jours.

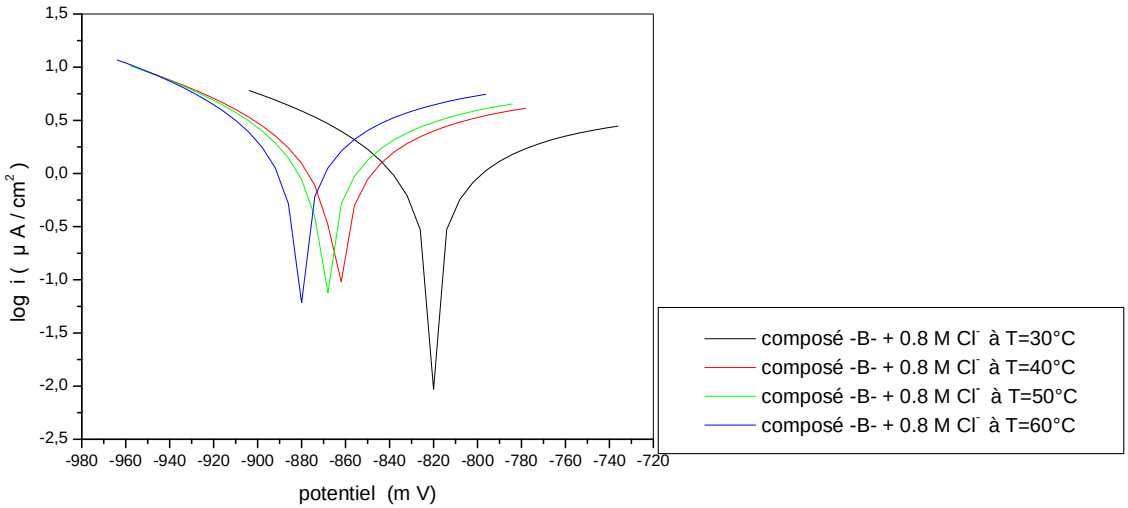


Figure 36 : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en solution simulant le milieu interstitiel du béton + 10^{-6} M de composé -B- + 0.8 M Cl^- à t_{imm}= 28 jours.

On constate que sans ajout des ions chlorures (agents agressifs) ; le taux d'inhibition augmente lorsque la température augmente ce qui implique que la vitesse de formation du film chimisorbé augmente plus vite que sa vitesse de destruction **[52].** Par contre en présence de l'agent agressif on remarque une diminution du taux d'inhibition pour le composé -A-, la

vitesse de formation du film protecteur est faible comparée à celle de sa vitesse de destruction**.** Le composé -B- ne présente aucune inhibition en augmentant la température.

Pour cela nous nous sommes intéressés à l'étude du type d'adsorption pour le composé **-A-**

IV.4.5. Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius :

$$\mathbf{I_{corr} = K \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \qquad \mathbf{(52)}$$

Où Ea est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, K est un facteur pré-exponentiel, T est la température absolue.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence (Ea^i) ou non (Ea) d'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.

Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (Ea^i) ou non (Ea) distingue **[53]**:

1. Les inhibiteurs pour lesquels $Ea^i > Ea$ s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaison faible). Ce type de liaison sensible à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
2. Les inhibiteurs pour lesquels $Ea^i < Ea$, présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).
3. Les inhibiteurs pour lesquels $Ea^i = Ea$. ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composé appartient à cette dernière catégorie.

Les Figures 37et **38** illustrent la variation du logarithme de la densité de courants de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation de

Ln I_{corr} =f (1/T) étant une droite pour une concentration de 10^{-6} M de composé -A- sans et avec 0,8 M de Cl^-, nous permet donc de calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les énergies d'activation sont données au **Tableau 18.**

Nous constatons :

1. une augmentation des énergies d'activation pour l'inhib (A) par rapport au témoin (0.8M NaCl). Cette augmentation nous montre que nous avons une physisorption ou adsorption physique de cet inhibiteur sur la surface de l'acier étudié.

2. Une diminution des énergies d'activation pour l'inhib (A) par rapport au témoin solution mère seule (milieu interstitiel du béton sans agent agressif) nous montre qu'il s'agit d'une chimisorption liée à des interactions reelles (liaison fortes) entre les molécules de l'inhibiteur -A- riche en densité électronique et le métal chargé.

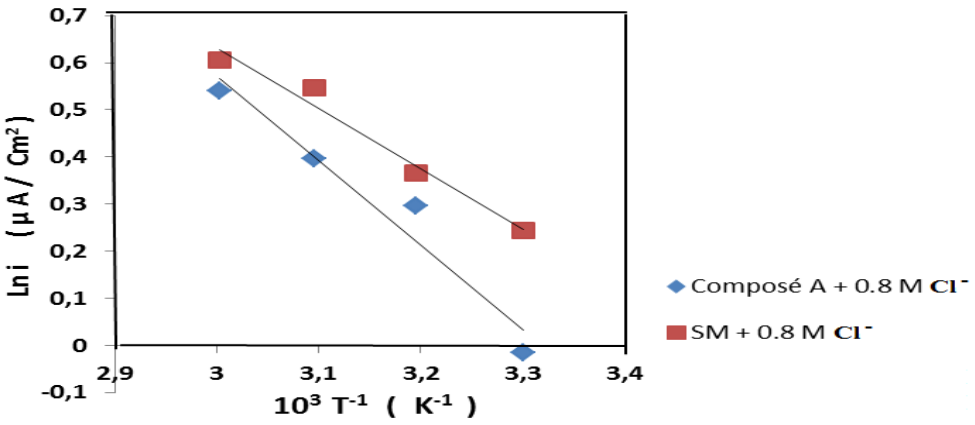


Figure 37 : Droites d'Arrhenius tracées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier de construction dans 0.8 M Cl^- sans et avec 10^{-6} M de composé -A- .

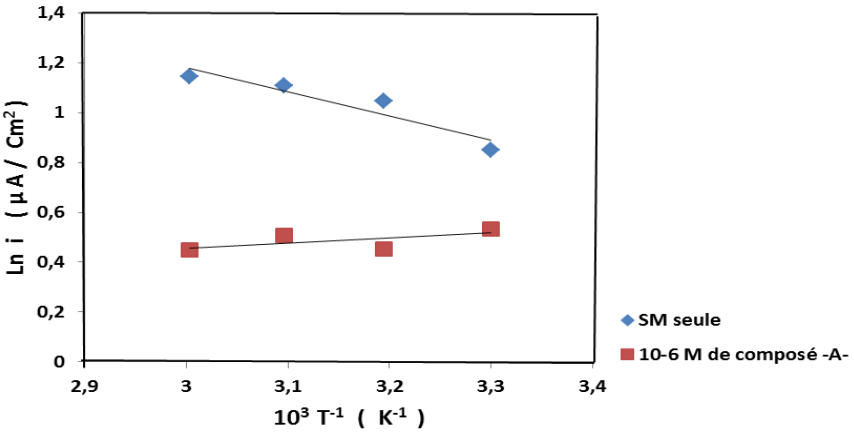


Figure 38: Droites d'Arrhenius tracées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier de construction dans la solution mère sans et avec 10^{-6} M de composé -A- .

Tableau 18 : Energies d'activation Ea pour l'acier de construction F10 en absence et en présence de composé -A- et de chlorures.

Concentration (M)	**Ea (KJ.mol^{-1})**
0.8 M NaCl	10.69
Composé -A- 10^{-6} M + 0.8 M NaCl	14.91
0 M NaCl	8.04
Composé -A- 10^{-6} M	- 1.70

A la concentration 10^{-6} M du composé -A- et en absence de Cl^- nous remarquons que $Ea^i <$ Ea ce qui montre qu'il s'agit d'une chimisorption par contre enprésence des ions chlorures on a $Ea^i >$ Ea qu'il s'agit d'une physisorption.

Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. Il est généralement admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacantes « d » de la surface du métal permettant de former des liaisons de coordination. Le transfert d'électrons se fait avec les orbitales des

molécules organiques ayant des électrons non liants, comme il peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π. Les inhibiteurs organiques sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption. Dans le cas de composés aromatiques, la densité électronique sera affectée par l'introduction de substituant, ce qui augmente ou diminue l'efficacité inhibitrice de la corrosion. **[52]**

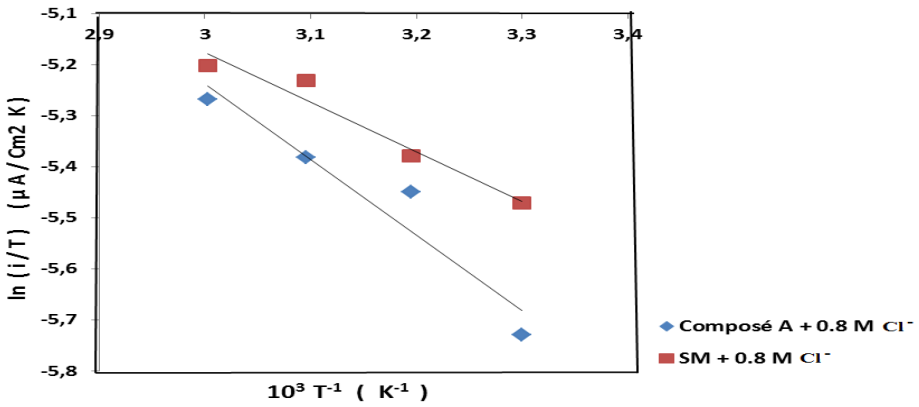


Figure 39: Variation de **Ln (i_{corr}/ T)** en fonction de l'inverse de température de l'acier de construction dans 0.8 M Cl^- sans et avec 10^{-6} M de composé -A- .

D'après une formule alternative de l'équation d'Arrhenius, nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie selon l'équation **(53) [54]**:

$$I_{corr}=\frac{RT}{Nh}\exp\left(\frac{\Delta S_a^o}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_a^o}{RT}\right) \quad \textbf{(53)}$$

Où h : Constante de Plank, N : Nombre d'Avogadro, $\Delta H°_{ads}$: Enthalpie d'activation et $\Delta S°_{ads}$: Enthropie d'activation.

La variation du ln (Icorr /T) en fonction de l'inverse de la température est une droite **(Figure 39),** avec une pente de ($\Delta H°_{ads}$/R) et une ordonnée à l'origine égale à (Ln R/Nh + $\Delta S°_{ads}$/R). Nous pouvons donc calculer les valeurs de $\Delta H°_{ads}$ et $\Delta S°_{ads}$. Les valeurs des enthalpies $\Delta H°_{ads}$ et des entropies $\Delta S°_{ads}$ sont données dans le **Tableau 19.**

Les signes positifs des enthalpies ($\Delta H°_{ads}$) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie $\Delta S°_{ads}$ impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé **[55,56]**.

Tableau 19: Paramètres thermodynamiques du composé -A- en milieu corrosif pour différentes températures.

Température (^{0}C)	**K (mol^{-1})**	**R^2**	**ΔG°_{ads} (KJmol^{-1})**	**ΔH°_{ads} (KJmol^{-1})**	**ΔS°_{ads} (Jmol^{-1})**
30	6457802,13	0.9234	- 49,62	- 12.27	204.27
40	7537672,23	/	-51,66		
50	8714284,06	/	-53,70		
60	10023315,25	/	-55,75		

Le coefficient (R^2) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable (**Tableau 19**). On constate que le coefficient de corrélation est le même et égale à 1. Les valeurs de K ont été calculées aussi (**Tableau19**). La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption $\Delta G°_{ads}$ par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} exp\left(\frac{-\Delta G°_{ads}}{RT}\right) \quad \textbf{(54)}$$

La valeur 55.5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}) **[57]** d'apres J. Flis et T. Zakroczymski, l'énergie libre standard d'adsorption ($\mathbf{\Delta G°_{ads}}$) peut être donc calculée.

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH^0_{ads}). L'entropie standard d'adsorption (ΔS^0_{ads}) peut être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads} \quad \textbf{(55)}$$

L'évolution de $\mathbf{\Delta G°_{ads}}$ en fonction de la température est linéaire. Les données thermodynamiques obtenues pour le composé -A- en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le **Tableau 19.** Les valeurs négatives de $\mathbf{\Delta G°_{ads}}$ indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de $\mathbf{\Delta G°_{ads}}$ voisines de -20 kJ /mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de - 40 kJ mol^{-1} ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) **[58,59].**

Les valeurs de $\mathbf{\Delta G°_{ads}}$ calculées sont supérieures à -40 kJ mol^{-1} dans le cas de composé –A- montrant qu'il est chimisorbé sur la surface métallique (**Tableau 19**).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis qu'un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^0_{ads} > 0$) est attribué à la chimisorption **[60]**, un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^0_{ads} < 0$) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption. Dans notre cas, les valeurs calculées de ΔH^0_{ads} sont égales à - 12.27 Kj mol-1 pour le composé -A- + Cl^- indiquent que cet inhibiteur est physi-sorbé sur la surface métallique. Les valeurs de ΔS^0_{ads} en présence de composé -A- + Cl^- sont élevées et positives, traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal / espèces adsorbées **[61].**

Pour ce qui concerne les inhibiteurs, nous pouvons dire que l'efficacité inhibitrice dépend de plusieurs facteurs ; comme le nombre de sites d'adsorption et leur densité électronique, la taille de la molécule, le mode d'interaction avec la surface du métal, et la formation du complexe métallique.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires comme O, N et S (centre de l'adsorption chimique), sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion et de la piqûration du fer.

La propriété inhibitrice de chaque composé dépende de la densité électronique au tour du centre d'adsorption chimique, plus la densité électronique au centre est grande, plus l'effet d'inhibition est grand **[52]**.

L'adsorption de l'inhibiteur -A- sur la surface d'acier peut être attribuée à la formation de liaisons chimiques stables par les atomes polaires de l'imine C=N et par les électrons, π des cycles aromatiques. A noter que l'inhibiteur –B- peut agir de la même façon que son homologue le composé -A- .

.

CONCLUSION GENERALE

L'étude du comportement électrochimique de l'acier F10 vis-à-vis la corrosion dans un milieu chloruré simulant l'interface (armature/béton) pH=13 ,5 en absence et en présence de **1,2-dehydroacétic acide éthylène diamine** et de **3-amino -2-Naphtol dehydroacétic acide** à différentes concentrations et à différentes températures aboutit aux conclusions suivantes :

En absence de l'inhibiteur, l'acier se corrode .Il présente des potentiels moins noble en présence de chlorures et sa vitesse de corrosion augmente avec le temps d'immersion.

Le comportement est inverse dans les solutions contenant différentes

concentrations en produits étudiés. Les deux bases de Schiff sont des inhibiteurs de corrosion de l'acier F10 dans le milieu basiques chloruré simulant l'eau interstitielle du béton.

Les essais électrochimiques ont montré que les deux inhibiteurs utilisés, sont des inhibiteurs mixtes. Ils ont des efficacités croissantes avec le temps d'immersion, très élevées de l'ordre de 97 et 98% à des faibles concentrations (10^{-6}M). Les taux d'inhibition déterminés sont proches indiquant que la structure de ces composés affecte peu leur efficacité. Les sites d'adsorption sont les mêmes. Les composés agissent probablement par interaction avec la surface métallique par le biais des paires d'électrons libres des hétéroatomes N et O. Probablement que le groupement naphtol augmente la densité électronique sur la fonction amine plus que l'acide hydro acétique. Ainsi le **3-amino -2-Naphtol dehydroacétic acide** est plus efficace.

La température influe sur l'efficacité inhibitrice de ces imines. Il est montré que le composé **1, 2- dehydroacétic acide éthylène diamine** agit par chimisorption en absence de chlorures et par physisorption en milieux chlorurés.

Les résultats obtenus par microscope à balayage électronique confirment les résultats obtenus par la méthode électrochimique. Pour le premier composé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] : R.M.Latanision, Materiels Performance, 26, 9 ,1987.

[2]: D.Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, presses polytechnique et universitaire romandes, 1997.

[3]: http://www.funsci.com/fun3_fr/elechim/elechim.htm.

[4]: N. Deghlifet et R.Rahmia, Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion, 2002.

[5]: J.Jocelyne, Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion ; Documents scientifiques et techniques 2003.

[6]: A. Guettala, A. Abibsi ; Corrosion degradation and repair of a concrete bridge; Materials and Structures. 39, 2006.

[7]: B. Normad, B. Balland **;** prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique; presses polytechniques, 2004.

[8]: P.J. Broomfielo; Corrosion of steel in concrete ; E & FN Spon , London and New York , 5, 1997.

[9]:P.K Metha ; Concrete Structures, Properties and Materials ;Prentice Hall, New Jersey 449, 1986.

[10] : Cudeville A, Recycler le béton [archive], Pour la Science, Octobre , 17, 2011.

[11] : Document Technique Réglementaire DTR-BE 2-1, « Règle d'exécution des travaux de construction d'ouvrages en béton armé » Alger, 1990.

[12]: R.G. Patel, L.J. Parrot and D.C.Killoh, "Gradients of microstructure and diffusion properties in cement pastes caused by drying", Cement and Concrete Research, 15, 334, 1985.

[13]: V.T. Ngala, C.L.Page, "Effects of carbonation on pore structures and diffusional properties of hydrated cement pastes", Cement and Concrete Research, 27, 995, 1997.

[14]: K. Tuutti "Corrosion of steel in concrete" Swedish cement and concrete institute, Stockholm, 747, 1997.

[15]: A. Blankwoll, "History of the gimsoystraumen bridge repair project, International

Conference-Repair of Concrete Structures", From Theory to Practice In a Marine Environment, Norvége, 53, 1997.

[16]: A. Raharinavio, J.M. Genin, "Sur la corrosion des armatures du béton en présence des chlorures", Materiales de constructions, 36, 65, 1986.

[17]: A. Neville, "Chloride attack of reinforced concrete: an overview", Materials and Structures, 63, 1995.

[18]: C.L. Page, N.R.Short and W.R. Holden, "The influence of different cements on chloride induced of reinforcing steel", Cement and Concrete Research, 16, 79, 1986.

[19]: K. Byforts, "Chloride-initiated reinforcement corrosion (chloride binding) CBI report 1:90", Swedish Cement and concrete Research Institute, Stockholm, 1990.

[20]: J. Van Muylder, L. Vansathler, R. Winand and M. Pourbaix, "Electrochemical behavior of iron in localized corrosion cells in the presence of chloride", 7th int. Cong. on Metal. Corr, Rio de Janerio, 705, 1978.

[21]: C.L Page, P. Lambert and P.R.W. "Vassie, Investigations of reinforcement corrosion I: The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete", Materials and Structures, 24, 243, 1991.

[22]: D.A. Haussmann, "Corrosion in concrete. How does it occur ?", J Material protection,198, 1967.

[23]: A. Raharinaivo, G. Arliguie, T. Chaussadent ; G. Grimaldi, V. Pollet and G. Tache, "La corrosion et la protection des aciers dans le béton, Collection du laboratoire central des ponts et chaussées", 1998.

[24]: V.K. Gouda, "Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel, British Corrosion Journal", 198, 1970.

[25]: J. Baron, J.P. Ollivier, "La durabilité des bétons", Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 453, 1992.

[26]: J.P. Broomfield, "Assessing Corrosion Damage on Reinforced Concrete Structures Corrosion and Protection of Steel in Concrete", Edited by Narayan Swamy, Sheffield Academic Press, 1994.

[27]: Cresson.R, Gudin.T et Tache.G "Corrosion et protection des métaux dans le bâtiment", CATED, Publications Techniques Construction, 120, 1998.

[28]: Y.Houst ; carbonatation du béton et corrosion des armatures; cronique des matériaux de construction, 15, 569, 1984.

[29] : L. Dhouibi , E. Triki , M. Salta , P. Rodrigues ; Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite; Materials' and Structures / Materiaux et Constructions, 530, 2003.

[30]: T.A. Soylev , M.G. Richardson ; Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report; Construction and Building Materials, 22, 609, 2008.

[31]: U.Maeder ; A new class of corrosion inhibitors for reinforced concrete; Proceedings of the CANMET/ACI international conference on concrete in marine environment; Canada: St. Andrews by the Sea, 1996.

[32]: F. Wombacher , U. Maeder , B. Marazzani ; Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors; Cem Concr Com.26,209, 2004.

[33]: HE.Jamil, S.A,R.Boulif, C.Bastos , M.F.Montemor , M.G.S.Herreira; Electrochemical behaviour of amino-alcohol based inhibitor used to control corrosion of reinforcing steel ; Electrochim Acta .49,53, 2004.

[34]: H.E.Jamil , A. Shriri , R.Boulif , M.F.Montemor, M.G.S..Ferreire; Corrosion behaviour of reinforcing steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor. ;Cem Concr Com.27 , 6, 2005.

[35]: J.M.Gaidis ; Chemistry of corrosion inhibitors; Cem Concr Com. 26 , 181, 2004.

[36]: A. Welle, JD. Liao, K. Kaiser, M. Grunze; Interactions of N,N0-dimethylaminoethanol with steel surfaces in alkaline and chlorine containing solution.; Appl Surf Sci .119,185, 1997.

[37]: H.E**.** Jamil, M.F. Montemor, R. Boulif , A.Shriri, M.G.S..Ferreire; An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete ; Electrochim Acta .48,18, 2003.

[38]: JR.Morlidge, D.J.Bigland, G.Sergi, S.Badger; A localised electrochemical investigation into the adsorption of amino-alcohol corrosion inhibitors to the surface of mild steel under

simulated concrete pore solution conditions. International congress on advanced materials, their processes and applications. Munich, Germany 2000.

[39]: J.K. Buffenbarger, M.A.Miltenberger, B.D.Miller, H.L.Casal; Long-term performance of an organic corrosion inhibitor: a decade of mechanism study and its impact on concrete service life; International ; congress on advanced materials their processes and applications. Munich, Germany 2000.

[40]: J.M.Lafave , DW.Pfeifer , D.L.Sund, D.Lovett, S.A.Civjan ; Using mineral and chemical durability-enhancing admixtures in structural concrete; Concr Int . 71, 2002.

[41]: B. Elsener, M. Bu¨chler, F.Stalder, H.Bo¨hni; Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: Part 1 – Prevention of corrosion ; Corrosion . 55, 63, 1999.

[42] : J.Tritthart ; Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete; Cem Concr Res . 33, 34, 2003.

[43]: C.K. Nmai ; Multi-functional organic corrosion inhibitor ; Cem Concr Com.26, 199 2004.

[44]: H. Sarıc¸imen , M.Mohammad , A. Quddus, M.Shameem, MS.Barry; Effectiveness of corrosion inhibitors in retarding rebar corrosion; Cem Concr Com .24, 89, 2002.

[45]: L.Dhouibi, E.Triki, A.Raharinaivo; Laboratory experiments for assessing the effectiveness of inhibitors against steel corrosion in concrete. In: Proceedings of the sixth international symposium on advances in electrochemical science and technology. Chennai, India 1998.

[46] : S.Dayagi, Y.Degani ; The chimistry of the carbon nitrogen double borlds Willy ; Wiley interscience ; New York , 71, 1970.

[47] : S.Baluja, A.Solanki and N. Kachhadia; Evaluation of Biological Activities of Some Schiff Bases and Metal Complexes**;** Journal of the Iranian Chemical Society. 3, 312, 2006.

[48] : Dégradation des matériaux: Corrosion , école de technologie supérieur. Université de Québec. chapitre 8 , 324.

[49]: J.Allen,D.Carxy,R.Fulkner, Elecrochimie-Principes-Méthodes et application,1969.

[50]: G.Milazzu, Electrochimie tome 1, Dunod, Paris, 1969.

Références bibliographiques

[51]: Jean Jaques Lamoureux, « Précis de la corrosion » Ed. Beauchemin, 1994.

[52] : O.Radovico; 7th European symposium on corrosion inhibitors; Italy , 330, 1991.

[53]: M. Lebrini ; «Synthèses et etudes phisicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide » ; thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologies de Lille 2006.

[54] : A.R**.** Mendoza ; Corrosion of Reinforcing Steel in Loaded Cracked Concrete exposed to de-icing Salts ; University of Waterloo,Ontario, Canada. 126, 2000.

[55]: A. Raharinaivo, G. Arliguie, T. Chaussadent ; La corrosion et la protection des aciers dans le béton ; Paris.39, 1998.

[56]: La corrosion des métaux dans la construction ;séminaire tenu à Saint-Rémy, France 1975.

[57]: C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère ; Corrosion et anticorrosion : Lavoisier, Paris 2002.

[58] : NACE Glossary of corrosion Terms ; Materials Protection . 4, 79,1965.

[59]: D. Landolt ; Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes ; Lausanne 1997.

[60]: G. Trabanelli, V. Carassiti ; Corrosion Science and Technology: Plenum Press, New York 1970.

[61]: S. Bradford ; Corrosion and Protection; Van Nostrand Reinhold, New York 1992.

Résumé :

La recherche de nouveaux inhibiteurs de corrosion notamment celle des armatures du béton est un sujet d'actualité. Dans cet objectif, on se propose de synthétiser, caractériser et d'étudier l'action inhibitrice de deux composés organiques bases de Schiff symétrique et asymétrique vis-à-vis de la corrosion d'acier doux en milieu basique chloruré simulant l'eau interstitielle du béton par voltametrie cyclique. Les nouvelles structures bases de Schiff testées ont montré des résultats satisfaisants. Les taux d'inhibition déterminés pour les deux structures sont proches .La structure dans ce cas affecte peu l'efficacité inhibitrice de ces bases de Schiff.

Mots-clés :

Inhibiteur de corrosion, bases de Schiff, béton armé, armatures et voltametrie cyclique.

ملخص :

البحث عن مثبطات تآكل جديدة خاصة للخرسان هو موضوع اليوم. أظهرت هياكل جديدة وقواعد شيف تم اختبارها عن نتائج مرضية. تحقيقا لهذه الغاية، نقترح دراسة تأثير تثبيط اثنين من المركبات العضوية قواعد شيف متناظرة وغير متناظرة بالنسبة لتآكل الفولاذ في وسط قاعدي يحوي على ر الكلوريد و يشبه وسط الخرسانة بواسطة تقنية الفولتا ميتري الدورية ، قمنا بدراسة مدى تأثير الحرارة و مختلف التراكيز الحجمية للمثبطين على تآكل الحديد.

ثبت أن المثبطين المستعملين يؤثران بصفة فعالة و يوفران نسبة حماية عالية.

كلما ت مفتاحيه:

مثبط التآ كل، قواعد شيف ، خرسانة مسلحة و هياكل حديدية .

Abstract:

The search for new corrosion inhibitors in particular to the reinforcement of concrete is a hot topic. New structures Schiff bases were tested and showed satisfactory results. We propose to study the inhibitory effect of two organic compounds, Schiff bases symmetrical and asymmetrical towards the corrosion of mild steel in basic chlorinated medium simulating concrete pore solution by cyclic voltammetry. Tests on the protection of reinforcement concrete will be satisfactory. The inhibition rate determined for this tow compounds are similar. The structure has little effect towards inhibitory effectiveness of these Schiff bases.

Keywords:

Corrosion, inhibitor,Schiff bases, reinforced concrete and rebar cyclic voltametry.